



UNIVERSIDAD DE LA RIOJA

TRABAJO FIN DE ESTUDIOS

Título

Estudio de las propiedades eléctricas de composites de grafeno en matriz de arcilla

Autor/es

BRYAN DAVILA ORTIZ

Director/es

PEDRO JOSÉ CAMPOS GARCÍA y JULIO GÓMEZ CORDÓN ,

Facultad

Escuela de Máster y Doctorado de la Universidad de La Rioja

Titulación

Máster Universitario en Química y Biotecnología

Departamento

QUÍMICA

Curso académico

2018-19



Estudio de las propiedades eléctricas de composites de grafeno en matriz de arcilla, de BRYAN DAVILA ORTIZ

(publicada por la Universidad de La Rioja) se difunde bajo una Licencia Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-SinObraDerivada 3.0 Unported.

Permisos que vayan más allá de lo cubierto por esta licencia pueden solicitarse a los titulares del copyright.

© El autor, 2019

© Universidad de La Rioja, 2019

publicaciones.unirioja.es

E-mail: publicaciones@unirioja.es

Trabajo de Fin de Máster

Estudio de las propiedades eléctricas de composites de grafeno en matriz de arcilla

Autor

Bryan Dávila Ortiz

Tutor: Julio Gómez Cordón, Pedro José Campos García

MÁSTER:

Máster en Química y Biotecnología (760M)

Escuela de Máster y Doctorado



**UNIVERSIDAD
DE LA RIOJA**

AÑO ACADÉMICO: 2018/2019

RESUMEN

Los materiales grafénicos han demostrado su potencialidad para incrementar la funcionalidad de las matrices mejorando propiedades de las mismas, dando lugar a nuevas aplicaciones en diferentes áreas.

El uso de los materiales grafénicos en matrices poliméricas y metálicas ha sido ampliamente estudiado, su incorporación en composites de matriz cerámica es un campo de estudio poco explorado.

Este trabajo de investigación ha sido planteado con el objetivo de preparar y caracterizar las propiedades eléctricas de los composites de grafeno en matriz de arcilla y estudiar la influencia que tiene el tamaño lateral del grafeno en las mismas. Para conseguir este objetivo se han seleccionado materiales grafénicos con un porcentaje de oxígeno similar y diferente tamaño lateral. Estos materiales grafénicos no provienen de procesos de oxidación y reducción por lo que las distorsiones en el plano grafénico son pequeñas, pudiendo considerarse prístinos o casi prístinos.

A lo largo del trabajo se detallan los procedimientos llevados a cabo para la preparación y caracterización de los composites que fue realizada mediante técnicas espectroscópicas, microscópicas y de difracción con el fin de realizar un análisis que permita explicar el comportamiento del composite.

Se lograron sinterizar diferentes composites de grafeno/arcilla. Se obtuvo una conductividad eléctrica máxima de 1453 Sm^{-1} y un límite de percolación del 3.9% para el composite con grafeno de mayor tamaño lateral, 286 Sm^{-1} y 8.3% para el composite con grafeno de tamaño lateral medio y 32.7 Sm^{-1} y 13.0% para el composite de menor tamaño lateral. También se logró determinar la existencia de una relación de tipo potencial entre el límite de percolación y el tamaño lateral del grafeno de partida.

ABSTRACT

Graphenic materials have demonstrated their potential to increase the matrix functionality by improving their properties, leading to new applications in different topics.

The use of graphenic materials in polymeric and metallic matrixes has been widely studied, its incorporation in ceramic matrix composites is a few explored field of study.

This research work has been set around with the aim of preparing and characterizing the electrical properties of graphene in clay matrix composites and studying the influence of graphene lateral sizes on them. In order to achieve this objective graphenic materials with a similar oxygen percentage and different lateral size have been selected. These graphenic materials don't come from oxidation and reduction processes so that the in-plane distortions are quite small, it allows to consider them as pristine or almost pristine.

Throughout this work the carried out procedures for the preparation and characterization of composites has been detailed, it was made by spectroscopic, microscopic and diffraction techniques in order to make an analysis and to explain the composite behavior.

Sintering of different graphene/clay composites was achieved. A maximum electrical conductivity of 1453 Sm^{-1} and a percolation threshold of 3.9% for the composite with the higher graphene lateral size, 286 Sm^{-1} and 8.3% for the composite with a medium graphene lateral size and 32.7 Sm^{-1} and 13.0% for the composite with the lower graphene lateral size has been obtained. Determining the existence of a potential like relationship between percolation threshold and initial graphene lateral size has been achieved.

ÍNDICE DE CONTENIDO

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. El grafeno.....	3
1.2. Propiedades del grafeno	4
1.2.1. Propiedades eléctricas	4
1.2.2. Propiedades térmicas	5
1.2.3. Propiedades mecánicas	6
1.2.4. Otras propiedades	6
1.3. Métodos de producción del grafeno	7
1.3.1. Exfoliación en fase líquida	7
1.3.2. Exfoliación en medio sólido (Dry ball milling).....	8
1.3.3. Intercalación y exfoliación del grafito	8
1.3.4. Reducción de óxido de grafeno	9
1.3.5. Exfoliación electroquímica	9
1.4. Composites de grafeno de matriz cerámica	10
1.4.1. Métodos de preparación de composites de grafeno en matriz cerámica	10
1.4.2. Sinterización de composites de grafeno en matriz cerámica	11
1.4.3. Propiedades eléctricas de los composites de grafeno en matriz cerámica	12
1.5. Antecedentes y estado actual	13
CAPÍTULO 2. DESARROLLO DEL TRABAJO.....	17
2.1. Técnicas experimentales.....	19
2.1.1. Espectroscopía Raman	19
2.1.2. Difracción de Rayos X (XRD)	22
2.1.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	22
2.1.4. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	23
2.1.5. Difracción laser	23
2.1.6. Análisis termogravimétrico (TGA)	24
2.1.7. Conductividad eléctrica.....	24
2.2. Caracterización de los grafenos empleados	25
2.2.1. PLAT40.....	26
2.2.2. PLAT7.....	29
2.2.3. PLAT2.....	33

2.3.	Preparación de las dispersiones y de los composites	36
2.3.1.	Preparación de dispersiones	36
2.3.2.	Preparación de los composites	36
2.3.3.	Sinterización de los composites.....	37
2.4.	Caracterización de los composites de grafeno de matriz cerámica	38
2.4.1.	Composites de PLAT40/arcilla	38
2.4.2.	Composites de PLAT7/arcilla	42
2.4.3.	Composites de PLAT2/arcilla	46
2.4.4.	Influencia del tamaño lateral en la conductividad eléctrica	49
CAPÍTULO 3. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....		53
BIBLIOGRAFÍA		57

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig 1. Espectro Raman de un grafeno monocapa con la asignación de las bandas (Hulman, 2014).....	20
Fig 2. Espectro Raman del grafeno PLAT40 normalizado respecto a la banda G	26
Fig 3. Difractograma del grafeno PLAT40 normalizado respecto al pico de máxima intensidad.	27
Fig 4. Termograma del grafeno PLAT40	28
Fig 5. Micrografía SEM del grafeno PLAT40	28
Fig 6. Distribución de tamaño lateral del grafeno PLAT40	29
Fig 7. Espectro Raman del grafeno PLAT7 normalizado respecto a la banda G	30
Fig 8. Difractograma del grafeno PLAT7 normalizado respecto al pico de máxima intensidad.	30
Fig 9. Termograma del grafeno PLAT7	31
Fig 10. Micrografía SEM del grafeno PLAT7	32
Fig 11. Distribución de tamaño lateral del grafeno PLAT7	32
Fig 12. Espectro Raman del grafeno PLAT2 normalizado respecto a la banda G	33
Fig 13. Difractograma del grafeno PLAT2 normalizado respecto al pico de máxima intensidad.	34
Fig 14. Termograma del grafeno PLAT2	34
Fig 15. Micrografía SEM del grafeno PLAT2	35
Fig 16. Distribución de tamaño lateral del grafeno PLAT2	36
Fig 17. Curva de calentamiento de la mufla HOBERSAL HD-230	38
Fig 18. Difractograma del composite PLAT40/arcilla al 0.6% de grafeno. El (♦) Indica el pico (002) característico del grafeno.	39
Fig 19. Micrografía SEM del composite PLAT40/arcilla al 0.6% de grafeno	39
Fig 20. Conductividad eléctrica de los composites de PLAT40/arcilla. Inserto se encuentra el gráfico $\log(\sigma)$ - $\log(\Phi-\Phi_c)$	40
Fig 21. $\Delta\log(\sigma)/\Delta\Phi$ vs. Φ para los composites de PLAT40/arcilla.	41

Fig 22. Difractograma del composite PLAT7/arcilla al 1.3% de grafeno. El (♦) Indica el pico (002) característico del grafeno.	42
Fig 23. Micrografía SEM del composite PLAT7/arcilla al 1.3% de grafeno	43
Fig 24. Conductividad eléctrica de los composites de PLAT7/arcilla. Inserto se encuentra el gráfico $\log(\sigma)-\log(\Phi-\Phi_c)$	43
Fig 25. $\Delta\log(\sigma)/\Delta\Phi$ vs. Φ para los composites de PLAT7/arcilla.	44
Fig 26. Difractograma del composite PLAT2/arcilla al 2.5% de grafeno. El (♦) Indica el pico (002) característico del grafeno.	46
Fig 27. Micrografía SEM del composite PLAT2/arcilla al 2.5% de grafeno	47
Fig 28. Conductividad eléctrica de los composites de PLAT2/arcilla. Inserto se encuentra el gráfico $\log(\sigma)-\log(\Phi-\Phi_c)$	47
Fig 29. $\Delta\log(\sigma)/\Delta\Phi$ vs. Φ para los composites de PLAT2/arcilla.	48
Fig 30. Relación entre el tamaño lateral y el límite de percolación medido por SEM y por Difracción láser.	50

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Parámetros de ajuste de la ecuación 1 para la conductividad de los grafenos estudiados	49
Tabla 2. Parámetros de ajuste de la ecuación 10 para las SEM y difracción láser.	50

CAPÍTULO 1.

INTRODUCCIÓN

1.1. El grafeno

Se conoce como grafeno al material bidimensional (2D) formado por una capa individual de átomos de carbono con hibridación sp^2 , con una conformación de anillo de benceno con empaquetamiento denso (Novoselov et al., 2004) y cuyos enlaces tienen una longitud de 0.142 nm (Phiri et al., 2017). Antes de la obtención del grafeno, se pensaba que este no podía existir debido a su inestabilidad termodinámica, por lo que podría descomponerse o colapsar en los otros alótropos del carbono (Phiri et al., 2017).

Con base en las características más representativas del grafeno como son el tamaño lateral, el número de capas y el grado de oxidación o funcionalización del material, este puede ser clasificado de diferentes formas. En términos del número de capas este puede ser (Bianco *et al.*, 2013):

- Grafeno monocapa: Hace referencia a una lámina de grafeno de un átomo de espesor.
- Grafeno bicapa/tricapa: Compuesto por 2 o 3 capas respectivamente.
- Grafeno de pocas capas (FLG): El número de capas medio se encuentra entre 2-5.
- Grafeno multicapa: El número de capas medio está comprendido entre 2 y 10 capas. El límite se fija en 10 debido a que a mayor número de capas no es posible distinguir la estructura electrónica del grafeno de la del grafito.

En función de los grupos funcionales que se encuentran en la estructura del grafeno se puede usar la siguiente clasificación:

- Grafito exfoliado: Resulta de la exfoliación parcial del grafito, manteniendo la estructura 3D.
- Óxido de grafito: Producto de la oxidación del grafito que genera una separación entre las capas. El óxido de grafeno puede ser obtenido mediante la exfoliación del óxido de grafito.
- Óxido de grafeno (GO): Grafeno con alto contenido de grupos oxigenados en el plano. Este puede ser también clasificado como GO de una sola capa o de varias capas.

- Óxido de grafeno reducido (rGO): Resultado de la reducción del GO, esta reducción puede ser química, térmica, fotoquímica, entre otras.

1.2. Propiedades del grafeno

El grafeno es un material con propiedades de elevado interés y algunas de ellas superan a las obtenidas con cualquier otro material y en algunos casos superan los límites teóricos, entre ellas se destacan una movilidad electrónica de $2.5 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, un módulo de Young de 1.0 TPa, conductividad térmica de alrededor de $3000 \text{ Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$ y una absorción óptica de aproximadamente 2.3%, impermeabilidad a los gases y relativamente fácil funcionalización (Novoselov *et al.*, 2012). Cabe aclarar que los valores más altos para sus propiedades han sido obtenidos mediante exfoliación mecánica, es decir para un grafeno libre de defectos (Novoselov *et al.*, 2012).

1.2.1. Propiedades eléctricas

Las propiedades eléctricas y electrónicas del grafeno fueron las primeras en estudiarse, y presentan una alta dependencia respecto al número de capas de grafeno ya que el aumento en el número de capas de grafeno disminuye las propiedades del mismo (Novoselov *et al.*, 2004).

Como consecuencia de la hibridación de los átomos de carbono en el grafeno, la formación de enlaces π entre los átomos con electrones existentes en los orbitales p_z y los electrones vecinos generan una deslocalización y a su vez una nube electrónica paralela al plano. En el grafeno el *band gap* entre la banda de conducción y la banda de valencia es cero, tocándose justo en el nivel de Fermi por lo que los electrones pueden pasar fácilmente de una banda a otra (Villaro Ábalos, 2017). La alta conductividad está estrechamente relacionada con la ausencia de defectos en el grafeno, por tanto un grafeno pristino tendrá mayor conductividad, esto se debe a que los defectos actúan como sitios de dispersión que inhiben el transporte de la carga. (Singh *et al.*, 2011).

El grafeno presenta una alta movilidad electrónica, con valores del orden de los $200.000 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ (Singh *et al.*, 2011), esta movilidad puede verse afectada en función de la presencia de defectos e impurezas, así como las condiciones

de temperatura, atmósfera y las interacciones con el sustrato (Villaro Ábalos, 2017).

En una red conformada por una mezcla aleatoria de elementos conductores y no conductores el flujo de electrones es comúnmente descrito por la teoría de percolación mediante el análisis estadístico del comportamiento de los cúmulos conectados en dicha estructura. La teoría implica la existencia de un límite de percolación (Φ_c) que representa la concentración crítica a la cual se da la formación de un camino de conducción en la red, pasando de un comportamiento aislante a uno conductor. A medida que la concentración aumenta se forman más caminos de conducción, aumentando rápidamente el valor de la conductividad (He *et al.*, 2016). La conductividad eléctrica del composite (σ_{dc}) puede expresarse mediante la ecuación 1 (Fan *et al.*, 2010).

$$\sigma_{dc} = \sigma_c \cdot (\Phi - \Phi_c)^t \quad \text{Para } \Phi > \Phi_c \quad (\text{Ec. 1})$$

Donde σ_{dc} es la conductividad eléctrica del composite, σ_c es la conductividad eléctrica del componente conductor, Φ es la fracción del componente conductor y t es un exponente crítico que depende solo de la dimensionalidad de la red.

1.2.2. Propiedades térmicas

El transporte de fonones a través de la red cristalina es el fenómeno que domina la conductividad térmica en un sólido no metálico como el grafeno, este consiste en la transferencia de energía de los átomos que vibran más energéticamente a los que lo hacen con menor energía (Villaro Ábalos, 2017). La conductividad térmica es una propiedad dependiente del calor específico (C), la velocidad promedio de los fonones (v) y del camino libre promedio (λ) mediante la ecuación 2 (Mohan *et al.*, 2018):

$$\kappa \approx \sum C v \lambda \quad (\text{Ec. 2})$$

La conductividad térmica del grafeno se ve afectada por la dispersión de los fonones, así como las interacciones interfaciales y los defectos de la red, esto trae como consecuencia que la conductividad sea mayor dentro del plano del grafeno ($2000-6000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) mientras que fuera del mismo disminuya debido a que las fuerzas de van der Waals son débiles y son las que determinan el acomplamiento térmico, convirtiéndose en puntos de disipación del calor (Mohan

et al., 2018). De la misma manera la conductividad térmica del grafeno disminuirá cuando el grafeno se encuentre depositado sobre algún soporte debido a que el contacto genera dispersión en la interfase (Zhong *et al.*, 2017).

1.2.3. Propiedades mecánicas

En la actualidad, el grafeno es el material que presenta el mayor módulo de elasticidad y esfuerzo de tensión junto con los nanotubos de carbono (He *et al.*, 2016), la determinación de estas propiedades fue realizada por nanoindentación en un grafeno monocapa mediante microscopía de fuerza atómica, dando como resultado un módulo de Young de 1.0 TPa y un esfuerzo de tensión de ruptura de 130 GPa, este último es aproximadamente 200 veces mayor que el del acero (Zhong *et al.*, 2017).

Se ha llegado a la conclusión mediante simulaciones de dinámica molecular que el módulo de Young no se ve afectado considerablemente por la configuración de los átomos en el grafeno, obteniéndose valores de 1.086 TPa para la configuración “zigzag” 1.050 TPa para la configuración “silla”, esto cobra sentido si se tiene en cuenta que el módulo de Young es una propiedad del material relacionada con los enlaces químicos de los átomos que lo constituyen (He & Tjong, 2016). Por otro lado la presencia de defectos, la calidad y el ángulo de inclinación de los límites son factores que pueden afectar negativamente el valor de las propiedades mecánicas del grafeno (Zhong *et al.*, 2017).

1.2.4. Otras propiedades

Respecto a sus propiedades ópticas, el grafeno monocapa tiene una absorción del 2.3% de la luz incidente, esta absorción se da en un amplio rango de longitudes de onda lo que lo hace un material casi completamente transparente. El aumento en el número de capas del grafeno implica un aumento en la absorbancia de la luz, la absorbancia de una capa de grafeno puede ser descrita por la ecuación 3 (He *et al.*, 2016).

$$A \approx \alpha\pi = 2.3\% \quad (\text{Ec. 3})$$

Donde α es un parámetro asociado a fenómenos cuánticos electrodinámicos denominado constante de estructura fina y su valor es aproximadamente 1/173.

Según lo anterior la absorbancia del FLG puede definirse como el producto entre la absorbancia y el número de capas (He *et al.*, 2016).

En términos de la reactividad química, las reacciones llevadas a cabo con los materiales grafénicos tienen como objetivo la modificación de sus propiedades para la mejora de la compatibilidad o de la integración con la matriz (Villaro Ábalos, 2017).

La reactividad del grafeno pristino es baja debido a la estabilidad de su estructura. Una de las alternativas para el aumento de la reactividad es mediante la unión de grupos funcionales en la superficie con el fin de introducir posteriormente especies reactivas de manera covalente, estas pueden ser hidroxilos, bromuros, carbonilos, aminas, etc. Adicionalmente se ha determinado mediante espectroscopía Raman que el número de capas de grafeno influye también en su reactividad, siendo más elevada la reactividad del grafeno monocapa (Phiri *et al.*, 2017).

1.3. Métodos de producción del grafeno

El uso del grafeno a nivel industrial depende en mayor medida de la disponibilidad de métodos de producción a gran escala. En vista de la dependencia de las propiedades del grafeno en función de su método de producción, cada método puede ser usado dependiendo de su aplicación (Phiri *et al.*, 2017).

1.3.1. Exfoliación en fase líquida

Uno de los métodos para la producción de grafeno es mediante la exfoliación en fase líquida (LPE), este consiste en la extracción de hojas de FLG del grafito mediante el uso de ultrasonido o esfuerzos de cizalladura, la acción de las burbujas y los vacíos generados debido a las fluctuaciones de presión en el líquido inducen la exfoliación del material. El grafito es exfoliado en un solvente que tenga una energía de superficie similar a la del grafeno (aproximadamente 46.7 mNm^{-1}), esta condición es necesaria para minimizar la tensión superficial entre el solvente y el grafeno y facilitar su exfoliación. Los solventes más usados para la LPE son N-metilpirrolidona (NMP) y N,N-dimetilformamida (DMF) (Phiri *et al.*, 2017). El proceso mediado por solventes presenta la desventaja del alto

costo del solvente y su alto punto de ebullición, lo que dificulta su separación (Singh *et al.*, 2011).

La LPE también puede ser llevada a cabo en medio acuoso con ayuda de surfactantes como el SDBS (dodecilbenceno sulfonato de sodio), la estabilidad de la dispersión se da mediante la repulsión de Coulomb entre las láminas que se encuentran recubiertas por el surfactante, evitando que estas se agreguen (Singh *et al.*, 2011).

Aunque existen métodos químicos para la oxidación y exfoliación del grafeno, los tratamientos de reducción no logran recuperar la totalidad de la estructura y generan defectos, por lo tanto es recomendable este proceso de exfoliación física ya que ayuda a mantener la estructura del grafeno (Singh *et al.*, 2011).

1.3.2. Exfoliación en medio sólido (Dry ball milling)

La molienda de una dispersión de grafito en un molino de bolas es otro de los métodos de producción, la dispersión puede ser en medio acuoso o en solventes orgánicos, similar a la LPE. Este es un proceso simple y de bajo costo pero las condiciones de proceso usadas son determinantes en la calidad y cantidad del grafeno obtenido, además de el alto consumo de energía y el bajo rendimiento de producto (Phiri *et al.*, 2017).

Es común el uso de agentes intercalantes en estos procedimientos, tales como hielo seco, trióxido de azufre, melamina o poliestireno. Además es de tener en cuenta que tanto el tamaño de las bolas usadas como el material de composición son de gran importancia para el proceso (Villaro Ábalos, 2017).

1.3.3. Intercalación y exfoliación del grafito

La generación de compuestos intercalantes de grafito (GIC) se da mediante la incorporación de moléculas entre las láminas de grafito sin que exista una unión covalente entre ellas, esto permite que la estructura de las capas permanezca inalterada. El procedimiento consiste en la dispersión del grafito en un solvente ultrasónico mediante el uso de agitación de alta cizalla y ultrasonidos. El grafito puede ser expandido posteriormente a 900°C para obtener grafito expandido. Algunos de los solventes combinados con ultrasonidos utilizados para su exfoliación pueden ser: ácido acético, anhídrido

acético o ácido sulfúrico concentrado, siendo este último el que entrega mejores resultados (Singh *et al.*, 2011).

1.3.4. Reducción de óxido de grafeno

El grafeno también puede ser obtenido mediante la reducción del óxido de grafito o de grafeno (GO) a óxido de grafeno reducido (RGO). El proceso más usado para la obtención de óxido de grafeno es el método de Hummers, que consiste en la introducción de grupos funcionales oxigenados en la superficie de las hojas de grafeno mediante el uso de reactivos oxidantes como el ácido sulfúrico y permanganato de potasio. El producto obtenido es posteriormente dispersado en agua mediante ultrasonidos para exfoliarlo en láminas individuales. Las láminas de óxido de grafeno deben ser nuevamente reducidas, esto se puede lograr mediante reducción química con el uso de reactivos como hidrato de hidrazina, ácido yodhídrico, borohidruro de sodio, ácido ascórbico, etc, o mediante reducción térmica a alta temperatura o microondas (Phiri *et al.*, 2017). A pesar de que mediante este proceso es posible obtener grafeno en altas cantidades, los grupos funcionales introducidos generan defectos en el plano basal en la estructura del grafeno, estos defectos no pueden ser recuperados en su totalidad mediante la reducción, por lo que el grafeno obtenido no es pristino y sus propiedades se ven afectadas (del Río *et al.*, 2017).

1.3.5. Exfoliación electroquímica

La exfoliación electroquímica del grafito también constituye un método de producción, este consiste en el uso de un electrodo de grafito y uno de platino o inerte y de un electrolito (Phiri *et al.*, 2017). La exfoliación electroquímica puede ser anódica o catódica. La exfoliación anódica consiste en la aplicación de un voltaje bajo y positivo durante un tiempo corto con el fin de permitir la intercalación de los iones en el grafito, posteriormente se aplica un voltaje más alto también en modo positivo con el fin de oxidar las hojas de grafeno, luego se aplica el mismo voltaje en modo negativo para reducir los grupos funcionales, gran parte del grafeno obtenido corresponde a grafeno bicapa (Yu *et al.*, 2015).

A pesar de que al final del proceso se observan defectos en la superficie del grafeno, la cantidad de los mismos es menor que en el óxido de grafeno reducido por métodos químicos, el pH y el voltaje aplicado son parámetros que afectan la

eficiencia del proceso, así como la calidad del grafeno obtenido. Por otro lado, la exfoliación catódica consiste en un tratamiento previo al grafito con ácido perclórico acuoso, el producto sufre posteriormente una expansión térmica en microondas para ser sometido finalmente a un proceso de exfoliación con ultrasonido. El proceso de exfoliación catódica presenta menores rendimientos para el grafeno pero una mejor calidad del mismo (Yu *et al.*, 2015).

1.4. Composites de grafeno de matriz cerámica

El interés en el desarrollo de composites de grafeno en matriz cerámica o CMC (Ceramic Matrix Composites) radica en la mejora de las propiedades de los materiales: propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas, tribológicas e incluso propiedades biológicas. Estas propiedades generan un espectro de aplicaciones potenciales en la industria energética, electrónica, automovilística, biomédica, entre otras. Aunque en general el procesado de los CMC es sencillo, algunos aspectos que pueden presentar inconvenientes son la producción de grafeno de calidad, la preparación de dispersiones homogéneas de grafeno en la matriz y la posible generación de daños al grafeno a causa de las condiciones de sinterización (Porwal *et al.*, 2018).

1.4.1. Métodos de preparación de composites de grafeno en matriz cerámica

1.4.1.1. Procesado en polvo

El procedimiento consiste en la dispersión del grafeno en un solvente orgánico como DMF o NMP (En algunos casos se usa agua desionizada), esta es sometida a ultrasonidos leves para garantizar una buena suspensión del grafeno. La dispersión es añadida a la matriz cerámica en polvo y posteriormente molido en un molino de bolas. Este es uno de los métodos más comunes y se suelen obtener buenas dispersiones de grafeno en la matriz cerámica (Porwal *et al.*, 2018).

1.4.1.2. Procesado coloidal

Para el procesado coloidal es necesario modificar la química superficial de la matriz cerámica en polvo y del grafeno ya sea mediante la funcionalización difecta del grafeno o mediante el uso de surfactantes con el objetivo de generar

cargas opuestas en la superficie de los materiales y obtener una buena dispersión del grafeno en la matriz. Los materiales son posteriormente mezclados en un disolvente adecuado que permita la suspensión de los mismos, finalmente el solvente es retirado en un proceso de secado para la obtención del CMC en polvo. La presencia de surfactantes contribuye a evitar la reaglomeración del grafeno durante el proceso de secado (Porwal *et al.*, 2018).

1.4.1.3. *Procesado en sol-gel*

El proceso consiste en la adición de tetra metil orto silicato (TMOS) a una dispersión de grafeno preparada previamente en un solvente que permita una adecuada dispersión. La adición de agua acidificada cataliza el proceso de condensación cuyo resultado es el gel de composite. Este proceso se usa comúnmente para la producción de composites de grafeno en una matriz de silicato, esta puede cambiar en función de los reactivos utilizados (Porwal *et al.*, 2018).

1.4.1.4. *Materiales cerámicos derivados de polímeros (PDC)*

El procedimiento consiste en el procesado de un polímero pre-cerámico (polisiloxano, policarbosilano, polisilazano) mediante técnicas de procesado de polímeros como extrusión, moldeado por inyección, entre otras. Los compuestos cerámicos resultan de la descomposición térmica de los polímeros. Mediante este proceso es posible obtener CMCs con formas específicas (Porwal *et al.*, 2018).

1.4.2. *Sinterización de composites de grafeno en matriz cerámica*

Las altas temperaturas y los largos tiempos empleados en las técnicas de sinterización convencionales traen consigo inconvenientes como la degradación oxidativa del grafeno, por ello se emplean diferentes técnicas avanzadas de sinterización para solucionarlo, como las que se presentan a continuación.

1.4.2.1. *Sinterización por chispa de plasma (SPS)*

La SPS (Spark Plasma Sintering) es una técnica basada en la aplicación de pulsos de corriente eléctrica directa a través de una muestra en polvo sometida a presión dentro de una matriz de grafito. Debido a que la superficie de las partículas es la responsable de generar un camino de conducción para el paso

de la corriente eléctrica, se inducen estados momentáneos de alta temperatura capaces de generar plasma localizados en la superficie de las partículas produciéndose la sinterización (Gupta *et al.*, 2018).

Entre las ventajas que ofrece este proceso se encuentran la mínima generación de daños al grafeno, el alineamiento de las láminas de grafeno en la matriz cerámica y la posibilidad de la reducción *in situ* de óxido de grafeno a grafeno en la matriz cerámica (Porwal *et al.*, 2018).

1.4.2.2. Prensado isostático en caliente (HIP)

El HIP consiste en la compresión y calentamiento de una muestra en polvo dentro de un horno que se encuentra a su vez dentro de un recipiente sometido a presión (100-200 MPa) mediante la introducción de un gas inerte, el calentamiento se logra con el uso de calentadores eléctricos. Las condiciones de operación del HIP pueden variar en función de la muestra a sinterizar y del resultado deseado, en su forma más simple se trata del calentamiento y compresión de la muestra dentro del horno durante varias horas. Algunas de las variaciones del proceso pueden ser el calentamiento de la muestra y posterior presurización sin calentamiento o la aplicación inicial de vacío para disminuir los espacios entre las partículas y densificar la muestra, seguido del calentamiento y presurización (German, 2014).

1.4.3. Propiedades eléctricas de los composites de grafeno en matriz cerámica

El desarrollo de CMCs se ha visto influenciado por el interés en las propiedades eléctricas y térmicas del grafeno.

El comportamiento de la conductividad eléctrica en los CMCs obedece a la teoría de percolación, la formación de un camino de conducción en estos materiales genera cambios en la conductividad y es posible identificar un límite de percolación y un aumento de la conductividad en función de la concentración del grafeno (Porwal *et al.*, 2013).

La mayoría de los autores hacen uso del modelo presentado en la ecuación 1 para describir el comportamiento de la conductividad eléctrica de los CMCs aunque se ha evidenciado que la sinterización por SPS genera una alineación

preferencial del grafeno en la matriz cerámica de forma perpendicular al eje de compresión, lo que se traduce en un comportamiento anisotrópico de la conductividad eléctrica del mismo, respecto a ello se ha observado que la relación de conductividades entre las alineaciones perpendicular y paralela al plano de grafeno ($\sigma_{\text{perp}}/\sigma_{\text{paral}}$) puede ir entre 2 y 25. La temperatura también ha mostrado ser un factor de influencia, ya que a mayores temperaturas se observa un aumento en la conductividad eléctrica (Mirazno *et al.*, 2017). El grado de exfoliación del grafeno en la matriz cerámica también representa un parámetro importante a controlar ya que la conductividad eléctrica del producto sinterizado aumentará a medida que se disminuya el número de capas del grafeno. Si bien, el tamaño lateral también es un factor susceptible de influir en la conductividad eléctrica su efecto no ha sido estudiado en profundidad, aquellos trabajos en los que se estudia el tamaño lateral han estado encaminados a la búsqueda de mejoras en las propiedades mecánicas más que en las eléctricas (Porwal *et al.*, 2013).

El estudio de los límites de percolación de los CMCs inició con composites en matrices de alúmina, determinándose límites de percolación del 3% y conductividades máximas para porcentajes de grafeno de alrededor del 15%, el mejoramiento en las técnicas de preparación y sinterización ha permitido alcanzar valores significativamente mejores de los cuales se hablará más adelante (Porwal *et al.*, 2013).

1.5. Antecedentes y estado actual

El estudio del impacto de la incorporación del grafeno en diferentes tipos de matrices ha sido impulsado por la evidente mejora de las propiedades de los composites obtenidos. Respecto a los trabajos citados en este estudio cabe destacar que en aquellos en los que se ha llevado a cabo un proceso de sinterización ha sido de tipo SPS, adicionalmente las características de los grafenos utilizados varían entre cada estudio.

Para el caso de las propiedades eléctricas de los composites de grafeno en matriz cerámica, el trabajo de Fan *et al.*, 2010 fue uno de los primeros estudios de la percolación de este tipo de materiales, su trabajo se enfocó en el estudio de las propiedades eléctricas de un composite de grafeno en matriz de Al_2O_3 con

porcentajes de grafeno entre el 0-15%, en este estudio se reporta un límite de percolación del 3% y una conductividad máxima de 5709 Sm^{-1} para un 15% de grafeno en el composite. Este trabajo fue posteriormente retomado en 2012 por Fan *et al.* en 2012 en el que mediante cambios en el proceso obtuvieron una dispersión más homogénea del grafeno, disminuyendo el límite de percolación a 0.38% y obteniendo una conductividad del orden de 10^3 Sm^{-1} con un 2.35% de grafeno en el composite. Un estudio comparativo entre la conductividad de composites de Al_2O_3 con óxido de grafeno reducido y nanotubos de carbono fue llevado a cabo por Shin *et al.* en 2018 en el que se observó un mejor desempeño de la conductividad eléctrica de los nanotubos respecto al grafeno, obteniéndose para el nanocomposite de grafeno una conductividad máxima de 0.7 Sm^{-1} para un contenido de grafeno del 1.9% y un límite de percolación del 1%.

Otra de las matrices estudiadas para la preparación de CMCs ha sido la zirconia cúbica estabilizada con itria (YSZ). El estudio de la dureza y la conductividad de estos sistemas fue llevado a cabo por Gallardo-López *et al.* en 2017 para ello prepararon el composite con proporciones de grafeno entre el 1-10%, determinando la existencia del límite de percolación entre el 2.2-2.4%, obteniendo una conductividad máxima de 111 Sm^{-1} a 9.5% de grafeno y evidenciando el fenómeno de anisotropía eléctrica. Posteriormente Poyato *et al.* retomaron el estudio en 2018 enfocándolo en la descripción del mecanismo de la conductividad en este tipo de sistemas mediante cambios en el porcentaje del grafeno en la matriz cerámica, en este estudio se reporta una conductividad máxima de 276 Sm^{-1} y las medidas de la conductividad en diferentes direcciones evidenciaron una anisotropía eléctrica a concentraciones de grafeno del 5-10% mientras que al 20% se observa una orientación aleatoria del grafeno en la matriz, presentando una conductividad aproximadamente isotrópica debido a un mayor grado de interconexión de las láminas de grafeno.

Los composites con matrices basadas en nitruros y carburos también han sido objeto de estudio de conductividad eléctrica. El trabajo llevado a cabo por Ramirez *et al.* en 2012 se enfocó en la determinación de las propiedades eléctricas de un CMC de nanoláminas de grafeno en matriz de Si_3N_4 , obteniendo una conductividad de 40 Sm^{-1} con una proporción de grafeno del 25%, evidenciando un límite de percolación entre el 7-9% dependiente de la dirección

de medición. En comparación con el trabajo anterior Gamze Simsek *et al.*, en 2017 estudiaron otra matriz basada en nitruro, cuyo objetivo era el estudio de las propiedades térmicas y eléctricas de los CMCs en una matriz de AlN evidenció la disminución de la conductividad térmica del material en función del contenido de grafeno, mientras que su conductividad eléctrica llegó a un valor aproximado de 200 Sm^{-1} con contenidos de grafeno del 10%.

Entre los trabajos citados se encontraron publicaciones en las que la matriz cerámica utilizada es una arcilla pero en ellas el proceso de conformado no se realizó mediante sinterización de ningún tipo, de la misma manera pocos de los estudios encontrados tienen como finalidad la mejora de la conductividad eléctrica de las arcillas. Entre los objetivos de los trabajos en mención se encontraban el desarrollo de electrodos para aplicaciones electroquímicas, entre ellos el trabajo de Ding *et al.* en 2014 mediante el que desarrollaron un electrodo de Grafeno/Laponita que evidenció buena electroconductividad y actividad electrocatalítica para la oxidación de moléculas pequeñas; otro electrodo fue desarrollado por Chen *et al.* en 2017 mediante la exfoliación electroquímica del grafito contenido en barras de arcilla y su conversión en un electrodo de grafeno con posibilidad de aplicación en supercapacitores y baterías de ion litio.

Este tipo de composites también tienen potencial en aplicaciones ambientales, uno de los estudios en este tema es el presentado por Xu *et al.* en 2019 en el que se usó un composite de óxido de grafeno/bentonita para la adsorción de colorante azul de toluidina. Otra de las aplicaciones es el uso de estos composites como catalizadores, como se presenta en el trabajo de Narayanan *et al.* de 2017 en el que desarrollan un catalizador de óxido de grafeno/arcilla para la síntesis de 3,4-dihidropirimidinonas mediante una reacción de Biginelli.

Respecto al estudio de las propiedades eléctricas de los composites de grafeno en matriz de arcilla se encontraron dos publicaciones. Una de ellas es el trabajo de Ruiz-Hitzky *et al.* presentado en 2016 en el que desarrolló un composite de grafeno en matriz de arcilla fibrosa de sepiolita. El procesamiento del producto consistió en la preparación de una dispersión estable de los componentes en agua que posteriormente sería retirada mediante filtración y secado, el producto obtenido fueron láminas rígidas y flexibles del composite. En este estudio se probó el composite de grafeno y arcilla con adición y sin adición

de nanotubos de carbono y se observó un aumento significativo de la conductividad con la adición de los nanotubos, obteniendo hasta 2500 Sm^{-1} con una medida perpendicular al plano.

La otra publicación en este tema consistió en la preparación de grafeno en una matriz de bentonita partiendo de azúcar, en cuyo caso la bentonita fue usada como una plantilla para la formación del grafeno. Este trabajo fue realizado por Boussaboun *et al.* en 2017 y el resultado fue un producto con una conductividad dependiente de la presión debido al aumento del contacto entre las partículas en la matriz, la conductividad máxima obtenida fue de 95.3 Sm^{-1} a 6.5 MPa.

CAPÍTULO 2. DESARROLLO DEL TRABAJO

2.1. Técnicas experimentales

A continuación se describen las técnicas experimentales más representativas para la caracterización de los materiales grafénicos y cerámicos, estas fueron aplicadas para el análisis de los grafenos utilizados y de los composites preparados con el fin de dar explicación a las propiedades eléctricas obtenidas.

2.1.1. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman se basa en la excitación de las moléculas mediante el uso de un rayo láser monocromático de alta intensidad cuya interacción genera una polarización de la nube electrónica, el rayo puede encontrarse en la región del IR, el visible o el UV. La excitación de las moléculas genera un estado energético virtual inducido del cual la mayor parte de ellas vuelven al estado fundamental mientras que una pequeña población relaja a un estado vibracionalmente excitado, emitiendo fotones de menor energía que los fotones incidentes (Gauglitz *et al.*, 2003).

Un espectro Raman de grafeno presenta 2 bandas principales. La banda G aparece a 1582 cm^{-1} y esta se genera por un proceso normal de dispersión Raman de primer orden, se asocia a una doble degeneración del modo del fonón en el centro de la zona de Brillouin y es la única de primer orden en el espectro. La banda G' aparece a 2700 cm^{-1} y se genera por procesos de dispersión Raman de segundo orden. Existe una tercera banda, la banda D que aparece aproximadamente a 1350 cm^{-1} , es una banda inducida a causa del desorden en el arreglo atómico (defectos) o por efectos de borde del grafeno y también es generada por procesos de dispersión de segundo orden. La banda G' aparece a una frecuencia que es aproximadamente el doble de la banda D, por lo que también es llamada banda 2D (Malard *et al.*, 2009), la figura 1 presenta el espectro Raman del grafeno monocapa con la ubicación de las diferentes bandas.

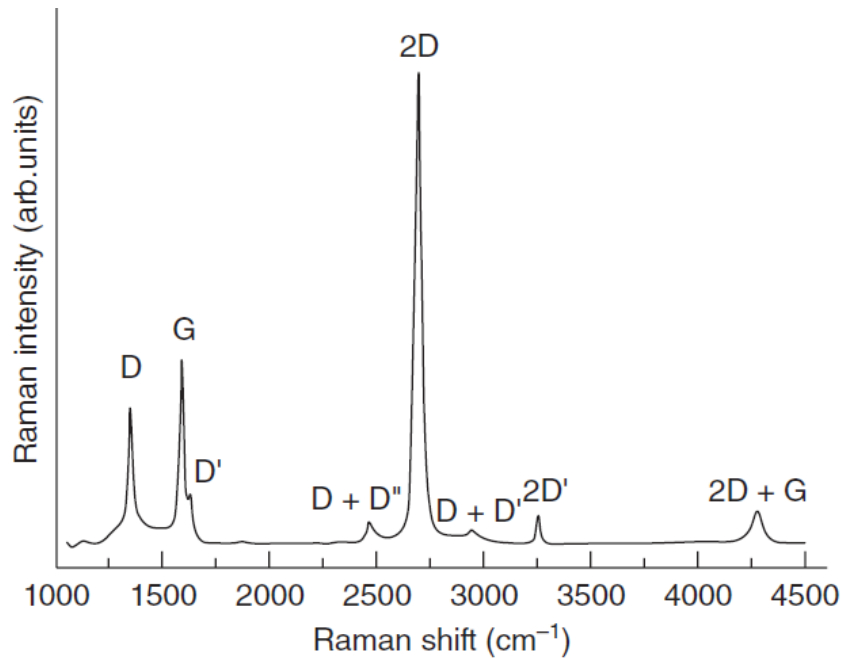


Fig 1. Espectro Raman de un grafeno monocapa con la asignación de las bandas (Hulman, 2014).

En función del tipo de muestra analizado, pueden observarse en el espectro bandas adicionales como la D', que aparece aproximadamente a 1620 cm^{-1} y que se atribuye al desorden debido a vacantes dobles generadas por la presencia de anillos octagonales y pentagonales y a defectos en el cristal. La banda D' puede solaparse con la G. Pueden generarse picos adicionales como el D+D'' y el D+D' que aparecen a 2450 cm^{-1} y 2900 cm^{-1} aproximadamente, y que se generan como sobretonos de diferentes procesos de resonancia de fonones (Villaro Ábalos, 2017).

El grado de defectos del grafeno puede ser determinado mediante las intensidades de sus bandas características. La banda G da cuenta del orden de la estructura en función de la hibridación sp^2 mientras que la banda D representa el desorden estructural entendiéndose como el grado de hibridación sp^3 , es por ello que a mayor intensidad relativa de la banda D (Relación I_D/I_G) existirá una mayor cantidad de defectos en la estructura del grafeno (Singh *et al.*, 2011), en consecuencia el grafeno pristino se caracterizará por la ausencia de una banda D en el espectro (Singh *et al.*, 2011). También es posible determinar la naturaleza de los defectos mediante el uso de la banda D' que aparece como un hombro a la derecha de la banda G, de esta manera cuando la relación $I_D/I_{D'}$ permite

determinar que los defectos son de borde cuando esta se encuentra entre 3-4.5, como defectos de puntos vacantes en el plano basal cuando es aproximadamente 7 y defectos de hibridaciones sp^3 cuando es aproximadamente 14. La relación I_D/I_G del grafeno obtenido y el grafito de partida permiten el cálculo del tamaño lateral medio de las láminas de grafeno mediante la ecuación 4 (Coleman *et al.*, 2014).

$$\left[\frac{I_D}{I_G}\right]_{\text{grafeno}} \approx \left[\frac{I_D}{I_G}\right]_{\text{grafito}} + \frac{k}{L} \quad (\text{Ec. 4})$$

Donde k es un parámetro con un valor aproximado de 0.17, y L es el tamaño lateral de las láminas de grafeno.

El número de capas del grafeno también se ve reflejado en el espectro ya que la intensidad de la banda 2D se ve disminuida a causa del incremento en el número de capas, para el grafeno monocapa, la intensidad puede llegar a ser 4 veces mayor que la de la banda G (Singh *et al.*, 2011). El ordenamiento y morfología de la banda 2D permite determinar el número de capas de grafeno, aunque por encima de 5 capas no es posible realizar una distinción entre FLG o grafito por esta técnica (Villaro Ábalos, 2017).

Para el cálculo del número de capas, la ecuación 5 permite el cálculo de un factor matemático (M) que relaciona las intensidades de las bandas 2D del grafeno producido y el grafito de partida (Coleman *et al.*, 2014).

$$M = \frac{[I_p/I_s]_{\text{grafeno}}}{[I_p/I_s]_{\text{grafito}}} \quad (\text{Ec. 5})$$

Donde I_p es la intensidad del pico de la banda 2D e I_s es la intensidad del hombro de la banda 2D medidas para el grafeno y el grafito a la longitud de onda de la banda 2D del grafito de partida. Teniendo en cuenta que la distinción entre el pico y el hombro suelen ser difíciles de diferenciar, se fija la longitud de onda del hombro a 30 cm^{-1} menos que la longitud de onda del pico. Una vez determinado el parámetro M, es posible determinar el número de capas (N_g) del grafeno mediante la ecuación 6 (Coleman *et al.*, 2014).

$$N_g = 10^{0.84M+0.45M^2} \quad (\text{Ec. 6})$$

La determinación de los espectros Raman se llevó a cabo en un microscopio confocal Raman inVia (Renishaw) mediante mapeos en varias zonas de la muestra para obtener espectros representativos. El equipo está conformado por un láser de 532 nm de longitud de onda con objetivos de x5, x20, x50 y x100 y un detector de tipo CCD, se empleó el software Wire para el análisis de la información.

2.1.2. Difracción de Rayos X (XRD)

La generación de un patrón de difracción se da cuando los rayos X interaccionan con una sustancia cristalina, este patrón es único por lo que puede ser usado como un método de identificación (Liu *et al.*, 2014).

El XRD es una herramienta para la caracterización del grafeno y óxido de grafeno, así como para calcular la distancia entre las capas mediante la ley de Bragg, la estructura cristalina y el número de capas del material (Toh *et al.*, 2014)

El equipo usado para la obtención de los difractogramas fue un difractómetro Rigaku Miniflex II en radiación Cu K α a 30 kV y 15 mA con una velocidad de 0.005° con ángulos de barrido de 3°-60°. El software utilizado para el análisis de la información es el PDXL2.

2.1.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

En la microscopía electrónica de barrido (SEM) se hace uso de un haz de electrones que es enfocado hacia una muestra para generar una imagen de su superficie mediante la detección de las señales de los electrones emitidos. Como requisito para un análisis por SEM es necesario que esta sea eléctricamente conductora, en caso contrario la muestra debe ser recubierta con un metal conductivo como Au o Pt, esto se hace con el fin de evitar una sobrecarga de electrones a la muestra, (Toh *et al.*, 2014).

Esta técnica permite la observación de un rango de tamaños laterales que puede ser del orden de nanómetros hasta micrómetros. Las monocapas de grafeno observadas por SEM suelen ser láminas delgadas y de textura arrugada o lisa en función de los defectos en el plano (Toh *et al.*, 2014).

Para la preparación de las muestras antes de su visualización se realizó criofractura de los composites en nitrógeno líquido y se depositó una capa fina

de Au/Pd en un *sputter* Emitech SC7620. El equipo utilizado para la obtención de las micrografías fue un microscopio Hitachi S-2400 (18kV) con un detector XFlash 5010 (Bruker).

2.1.4. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) consiste en la aceleración de un haz de electrones que se hace pasar a través de la muestra de interés, luego una serie de lentes electromagnéticos enfocan los electrones dispersados para generar una imagen (Toh *et al.*, 2014), mediante TEM es posible observar el grafeno monocapa como una lámina delgada y transparente (Liu *et al.*, 2014).

El equipo utilizado en este trabajo para la obtención de las imágenes por TEM fue un microscopio JEOL JEM-2010 con un detector INCA Energy TEM 100 X-ray y una cámara GATAN (SC600ORIOUS).

2.1.5. Difracción laser

La difracción láser es una técnica usada ampliamente para la determinación de la distribución del tamaño de partícula de una muestra. El análisis consiste en circular una suspensión diluida de partículas de la muestra a través de una celda óptica al mismo tiempo que se atraviesa la celda con una luz láser. Una serie de detectores en estado sólido se encarga de medir los patrones, las intensidades y los ángulos de la luz dispersada que serán utilizadas para el cálculo de la distribución del tamaño de partícula mediante una teoría de dispersión de luz (Wills *et al.*, 2016).

Las teorías de dispersión de luz plantean que las partículas finas dispersan más que las gruesas, el tamaño se calcula basado en el de una “esfera de volumen equivalente”. La teoría de Fraunhofer se aplica para partículas con tamaños de 1-2000 μm , mientras que la teoría de Mie es aplicable en rangos menores (Wills *et al.*, 2016).

La información de la distribución del tamaño de partícula puede ser interpretada mediante el D_{10} , D_{50} y D_{90} , que dan información respecto al porcentaje de partículas finas y gruesas. En vista de que el tamaño de partícula se calcula asumiendo una forma esférica de las partículas, el método puede no ser adecuado para partículas no esféricas (Kulkarni *et al.*, 2016).

Teniendo en cuenta lo anterior, cabe aclarar que el grafeno no constituye una partícula esférica sino laminar, además de que en para una distribución en volumen, las láminas con mayor tamaño lateral tendrán mayor influencia en la distribución (Villaro Ábalos, 2017).

Las distribuciones de tamaño de los grafenos usados en este trabajo fueron determinadas sobre el material en polvo en un equipo Mastersizer 3000 (Malvern).

2.1.6. Análisis termogravimétrico (TGA)

Un análisis termogravimétrico consiste en la monitorización continua de la variación de la masa de una muestra que se encuentra sobre una balanza dentro de un horno cuya temperatura se controla mediante un termopar. El resultado de un TGA es un gráfico de la masa en función de la temperatura o del tiempo del experimento (Wunderlich, 1990). En un TGA debe considerarse el tipo de atmósfera en el que se llevará a cabo el experimento, ya que la descomposición del material variará en tanto que la atmósfera sea inerte o reactiva (Villaro Ábalos, 2017).

Las posiciones más susceptibles en el grafeno para que se desencadene la combustión pueden ser los bordes de la lámina o los defectos. Según lo anterior, la estabilidad térmica de las láminas de grafeno dependerá de su tamaño lateral y cantidad de defectos, así como del número de capas, es así como un material con alto tamaño lateral y pocos defectos presentará una mayor estabilidad térmica, de la misma manera que un material poco exfoliado, es decir, con un alto número de capas (Villaro Ábalos, 2017).

Los análisis de termogravimetría de los grafenos mencionados en este estudio fueron llevados a cabo en un equipo TGA/SDTA851e/SF/1100 (METTLER-TOLEDO) en atmósfera de $N_2:O_2$ en relación 4:1 con un flujo de 100 mL/min y velocidad de calentamiento de 10°C/min.

2.1.7. Conductividad eléctrica

El cálculo de la conductividad eléctrica se realizó partiendo de la determinación de la resistividad eléctrica de muestras finas mediante la metodología de la sonda de cuatro puntos (Smits, 1958). La técnica se basa en

la relación existente entre la resistividad (ρ) de un cuerpo y lecturas de corriente y de voltaje.

La aplicación de una corriente de forma perpendicular a la superficie de la muestra mediante la sonda de cuatro puntos genera una diferencia de potencial que es medida y usada para el cálculo de la resistividad mediante la ecuación 7.

$$\rho = \frac{V}{I} \cdot w \cdot \frac{\pi}{\ln(2)} \cdot F\left(\frac{w}{s}\right) \quad (\text{Ec. 7})$$

Donde w es el espesor de la muestra, V es el potencial medido (V), I es la corriente aplicada (A) y $F(w/s)$ es un factor de corrección que tiende a la unidad cuando w es cercano a cero.

La conductividad eléctrica (σ) entonces estará dada por la ecuación 8.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (\text{Ec. 8})$$

El equipo utilizado para la medición de la resistividad fue un sistema de calibración un Sistema de calibración 9100E conectado a un multímetro 8846A (FLUKE), la corriente aplicada fue de 100 mA.

Para aquellas muestras cuya resistividad impedía el paso de corriente entre los extremos de la sonda, se midió la resistencia eléctrica usando un analizador de resistencia METRISO B530. La medición se realizó aplicando un voltaje de 10 V, en las muestras cuya resistencia se encontraba en el orden de los M Ω fue necesario aplicar 100V. Para este caso la resistividad eléctrica fue calculada mediante la ecuación 9 y la conductividad eléctrica mediante la ecuación 8 (Fink *et al.*, 1981).

$$\rho = \frac{R \cdot A}{L} \quad (\text{Ec. 9})$$

Donde R es la resistencia medida (Ω), A es el área del electrodo (m^2) y L es la longitud del electrodo (m).

2.2. Caracterización de los grafenos empleados

Para el desarrollo del trabajo fueron empleados tres grafenos, PLAT40, PLAT7 y PLAT2, la diferencia más representativa entre ellos se encuentra en el tamaño lateral. A continuación se presentan los resultados de su caracterización

mediante espectroscopía Raman, difracción de rayos X, análisis termogravimétrico, SEM y difracción láser, tanto los materiales como los resultados fueron proporcionados por la empresa Avanzare Innovación Tecnológica S.L.

2.2.1. PLAT40

2.2.1.1. Espectroscopía Raman

El PLAT40 es un grafeno obtenido mediante un proceso de intercalación y exfoliación del grafito lo que favorece que la cantidad de defectos en el plano grafénico sea baja. La figura 2 corresponde al espectro Raman del PLAT40, en este se puede observar una banda G de alta intensidad con un hombro leve que corresponde a la banda D'. La banda D presenta una intensidad moderada, en este caso la relación I_D/I_G es de 0.18 lo que implica un grafeno con pocos defectos en el plano. Aparece una banda 2D intensa y pueden apreciarse también las bandas D+D'', D+D' y 2D' con intensidades bajas.

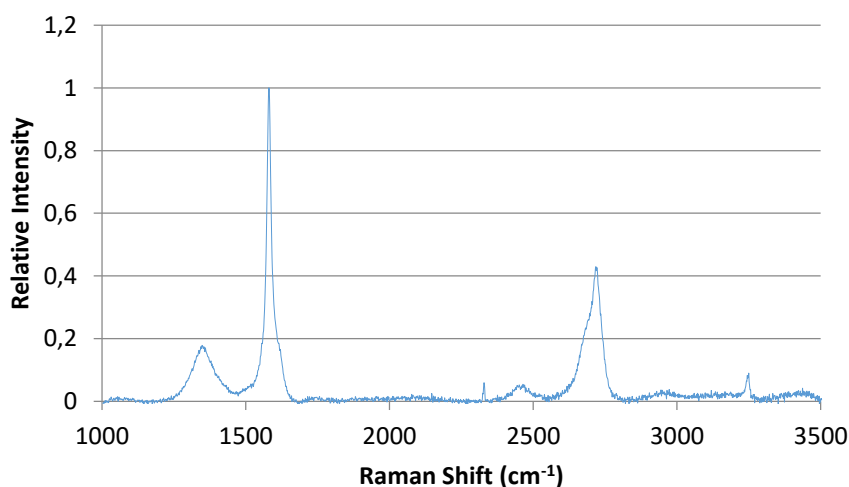


Fig 2. Espectro Raman del grafeno PLAT40 normalizado respecto a la banda G

2.2.1.2. Difracción de Rayos X

El difractograma obtenido para PLAT40 se presenta en la figura 3, en este se observa un pico estrecho y de alta intensidad a un 2θ de 26.32° correspondiente al plano (002) del grafeno. La distancia entre planos calculada mediante la ecuación de Bragg es de 3.38 \AA , similar a la distancia entre capas en un grafito

pristino (Toh *et al.*, 2014), lo que permite inferir que la cantidad de defectos debidos a hibridaciones sp^3 es baja.

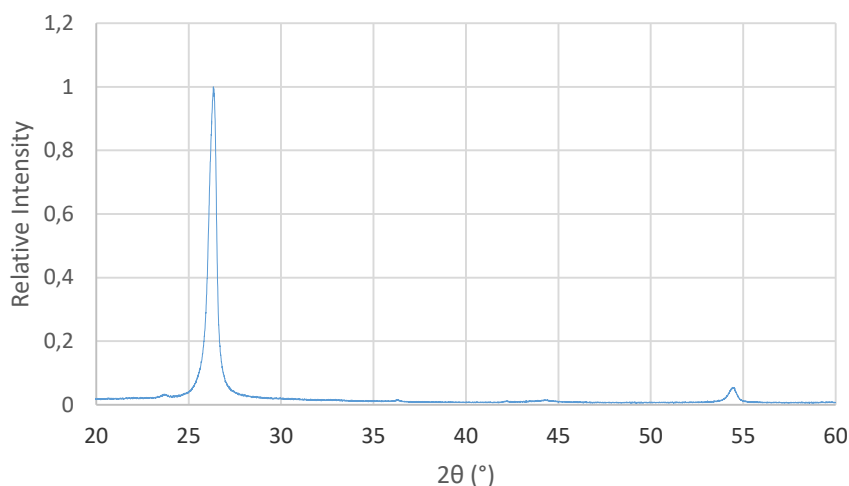


Fig 3. Difractograma del grafeno PLAT40 normalizado respecto al pico de máxima intensidad.

2.2.1.3. Análisis termogravimétrico

La figura 4 presenta el termograma para el PLAT40, se observa que la muestra sufre una combustión total al final del análisis debido a que este se realiza en atmósfera oxidante. La pérdida de masa a bajas temperaturas es imperceptible, evidenciando la estabilidad de PLAT40 hasta los 500°C aproximadamente. La derivada de la pérdida de masa en función de la temperatura (DTG) permite observar al menos dos etapas en la descomposición, la primera entre los 500 y 580°C que puede estar relacionada con la degradación oxidativa de partículas más pequeñas y con mayor cantidad de defectos representa una pérdida de aproximadamente el 5%, la segunda etapa se encuentra entre los 600 y 820°C, con un máximo en 738°C y supone la degradación de la fracción de la muestra restante.

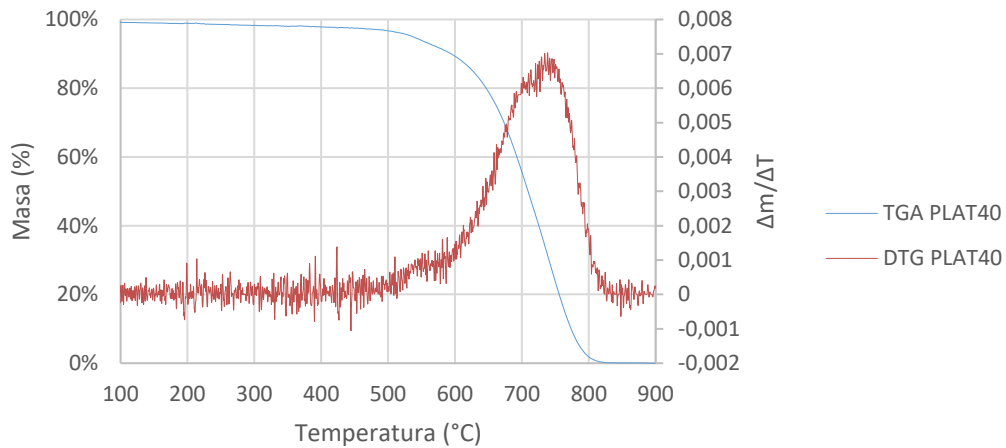


Fig 4. Termograma del grafeno PLAT40

2.2.1.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las micrografías de SEM obtenidas para PLAT40 muestran un tamaño lateral aproximado de entre 30 y 40 μm como se muestra en la figura 5, también se puede observar una superficie rugosa asociada con los defectos presentes en el plano grafénico. En la micrografía no se observa tendencia a la aglomeración teniendo en cuenta la separación existente entre las láminas observadas.

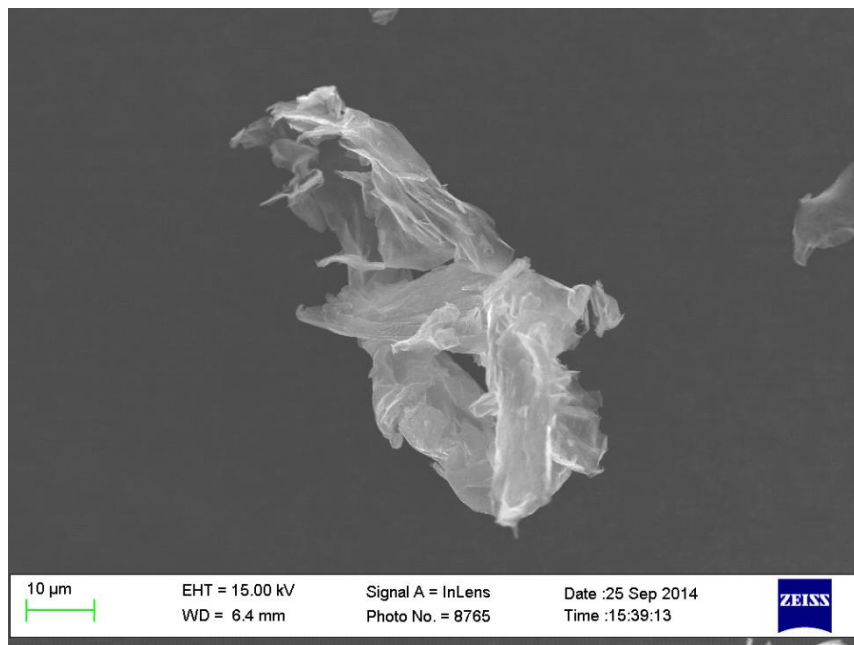


Fig 5. Micrografía SEM del grafeno PLAT40

2.2.1.5. Difracción Láser

La distribución de tamaños de partícula de la dispersión de PLAT40 presentada en la figura 6 muestra un tamaño obtenido de D_{50} de 49 μm que sería el tamaño medio, un D_{10} de 14 μm y un D_{90} de 100 μm .

Si bien el tamaño obtenido es mayor mediante esta técnica (49 μm) en comparación con los resultados obtenidos por microscopía electrónica (40 μm), para este caso la diferencia es relativamente baja debido a que la curva de distribución muestra una polidispersidad moderada.

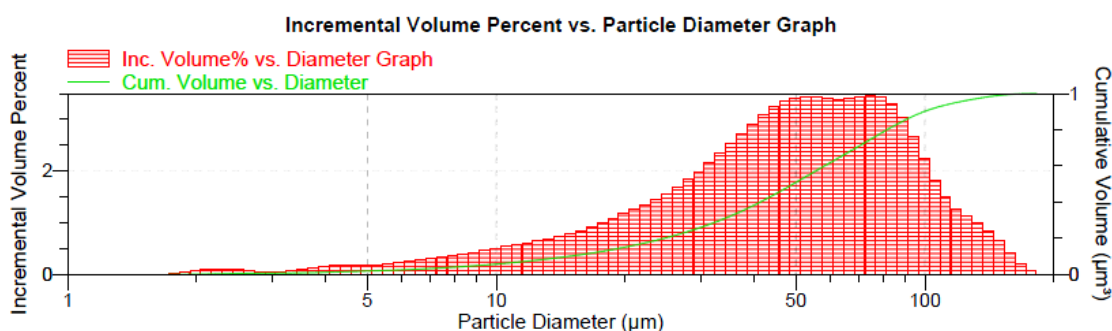


Fig 6. Distribución de tamaño lateral del grafeno PLAT40

2.2.2. PLAT7

2.2.2.1. Espectroscopía Raman

El PLAT7 es un grafeno obtenido mediante LPE del grafito, por ello la cantidad de defectos en el producto es baja, esto se confirma mediante el espectro Raman presentado en la figura 7. Este espectro posee una banda G intensa con un hombro leve que corresponde a la banda D' similar al PLAT40. Se observa una banda D moderada, la relación I_D/I_G es de 0.26 y se traduce en una baja cantidad de defectos, sin embargo, cabe resaltar que en este caso es levemente mayor que en el PLAT40, este hecho se puede relacionar con el mayor número de defectos de límite de grano, relacionado con el menor tamaño de partícula. Se aprecia una banda 2D intensa y unas bandas D+D'', D+D' y 2D' de baja intensidad.

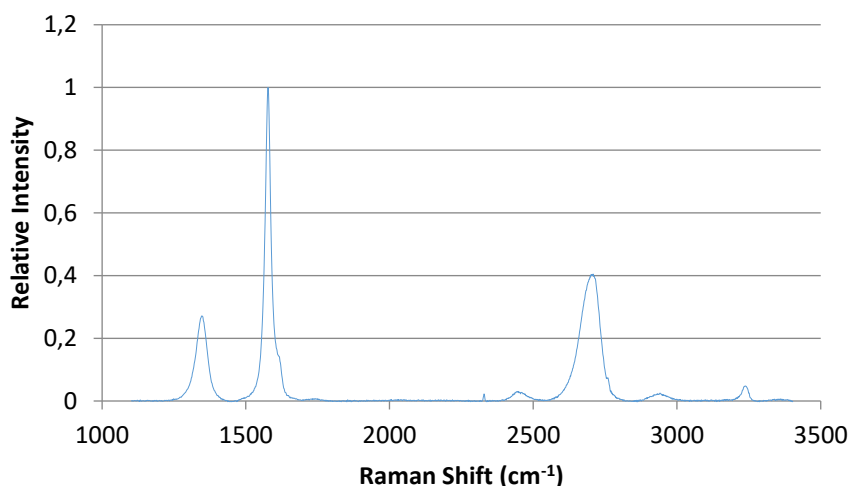


Fig 7. Espectro Raman del grafeno PLAT7 normalizado respecto a la banda G

2.2.2.2. Difracción de Rayos X

La figura 8 presenta el difractograma obtenido para PLAT7, este presenta un pico estrecho de alta intensidad a un 2θ de 26.33° que corresponde al plano (002) del grafeno y del cual se obtiene una distancia entre planos de 3.38 \AA mediante el uso de la ecuación de Bragg. El perfil del pico es similar al de PLAT40, lo que permite determinar una alta similitud en la estructura cristalina de ambos grafenos.

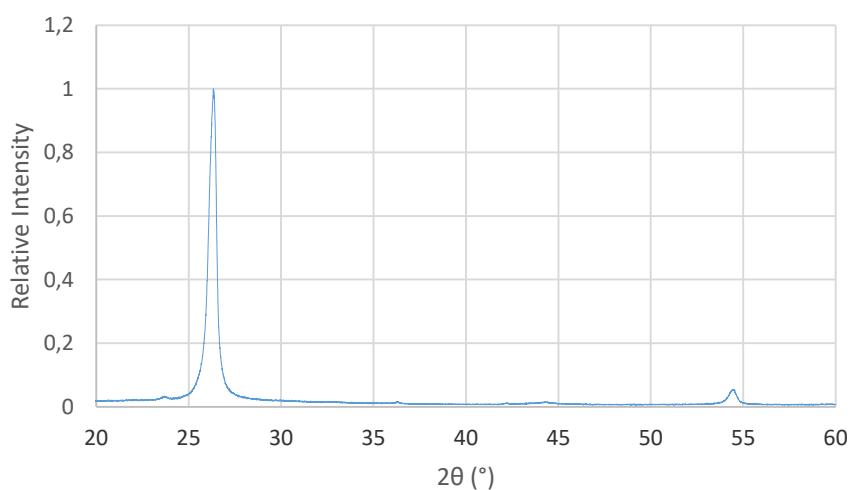


Fig 8. Difractograma del grafeno PLAT7 normalizado respecto al pico de máxima intensidad.

2.2.2.3. *Análisis termogravimétrico*

El PLAT7 presenta una estabilidad hasta aproximadamente los 550°C mediante un análisis termogravimétrico como se presenta en la figura 9 en donde no se observa una pérdida de masa representativa a temperaturas menores. La derivada de la pérdida de masa en función de la temperatura muestra que degradación del PLAT7 se da en una sola etapa comprendida aproximadamente entre los 550 y 900°C con un máximo a 714°C, en este rango la muestra se descompone debido a la naturaleza oxidante de la atmósfera en que se realiza el análisis. Esta temperatura es ligeramente menor que la observada para PLAT40, lo que también puede estar relacionado con el menor tamaño de partícula (Villaro Ábalos, 2017).

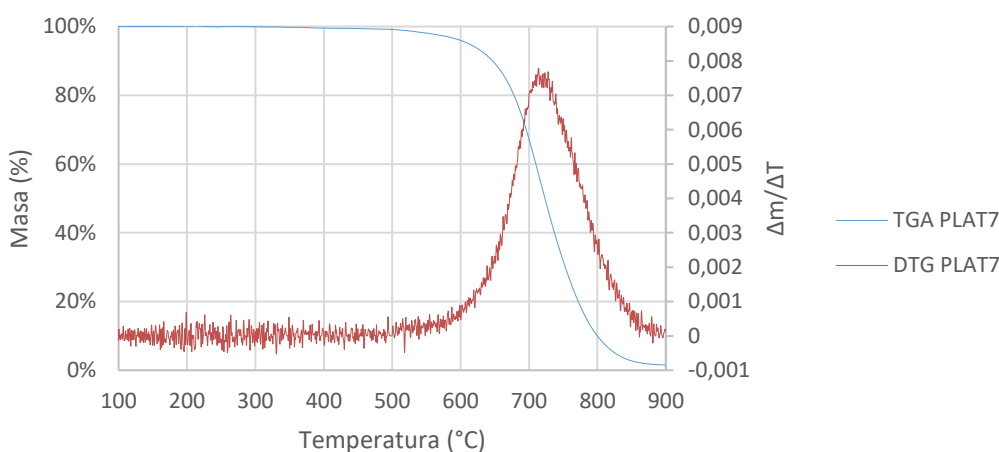


Fig 9. Termograma del grafeno PLAT7

2.2.2.4. *Microscopía electrónica de barrido*

El análisis mediante SEM de PLAT7 permitió determinar que el tamaño promedio de las láminas se encuentra entre 1 y 3 μm como se presenta en la micrografía de la figura 10, aunque también se observan algunas partículas por encima de este valor. En la micrografía se observa también una aglomeración de las láminas y una leve rugosidad sobre la superficie asociada a los defectos presentes en el plano grafénico.

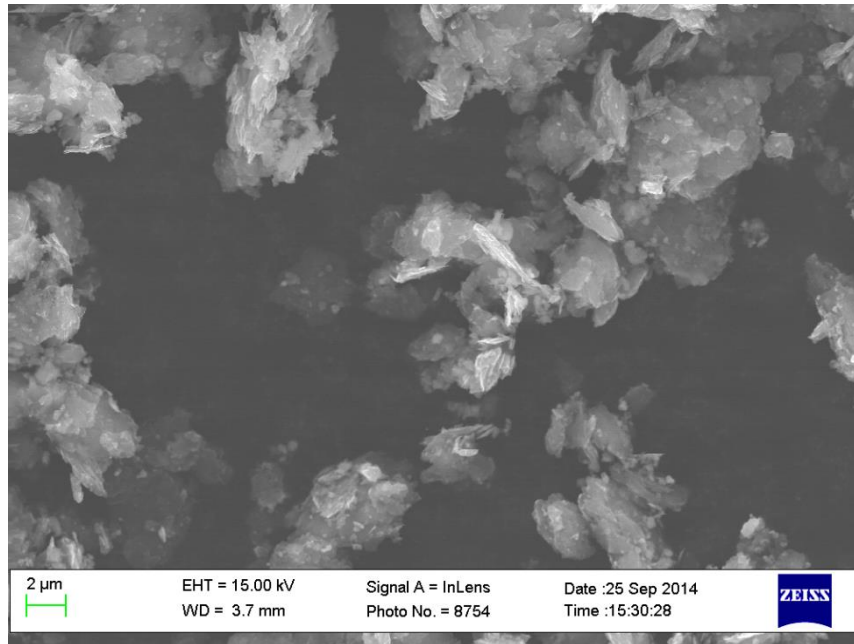


Fig 10. Micrografía SEM del grafeno PLAT7

2.2.2.5. Difracción Láser

La distribución de tamaños laterales obtenida para PLAT7 presenta un D_{50} de 7.1 μm , un D_{90} de 31 μm y un D_{10} de 2 μm como se muestra en la figura 11, en cuyo caso se observa una alta polidispersidad de la curva de distribución.

El tamaño lateral obtenido por difracción láser (7.1 μm) para PLAT7 es mayor al obtenido mediante SEM (2 μm), esto se debe a la aglomeración de las partículas como se evidenció en la micrografía, además del efecto generado por las diferencias de tamaño en el que partículas más pequeñas pueden formar aglomerados de tamaño mayor.

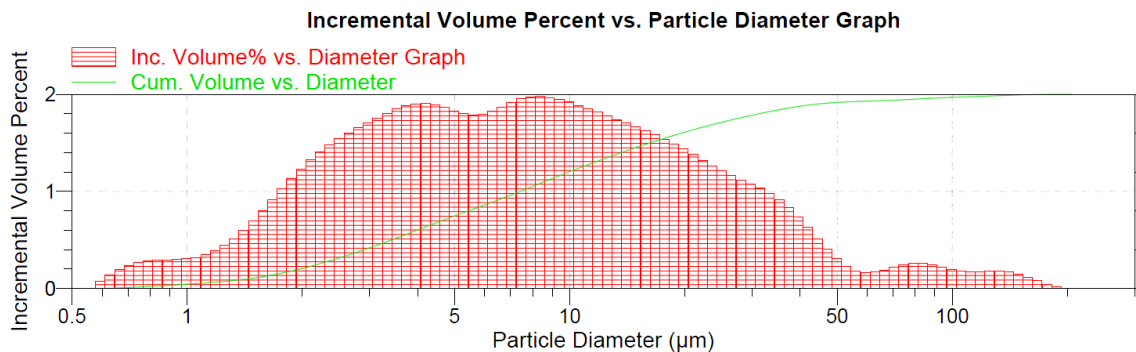


Fig 11. Distribución de tamaño lateral del grafeno PLAT7

2.2.3. PLAT2

2.2.3.1. Espectroscopía Raman

El PLAT 2 es un grafeno obtenido mediante LPE. La figura 12 presenta el espectro Raman de PLAT2, en ella se observa una banda G de intensidad alta con un hombro que sobresale al lado derecho y que se genera por el solapamiento de las bandas G y D', esta última de moderada intensidad. La banda D es de una intensidad mucho mayor a la banda G, la relación I_D/I_G es de 1.57, significando una alta cantidad de defectos en el plano grafénico. Este hecho está relacionado con el tamaño de partícula mucho más pequeño, que da lugar a un gran número de defectos de límite de grano.

Adicionalmente se aprecian una banda 2D de moderada intensidad y las bandas D+D' y D+D'' de menor intensidad.

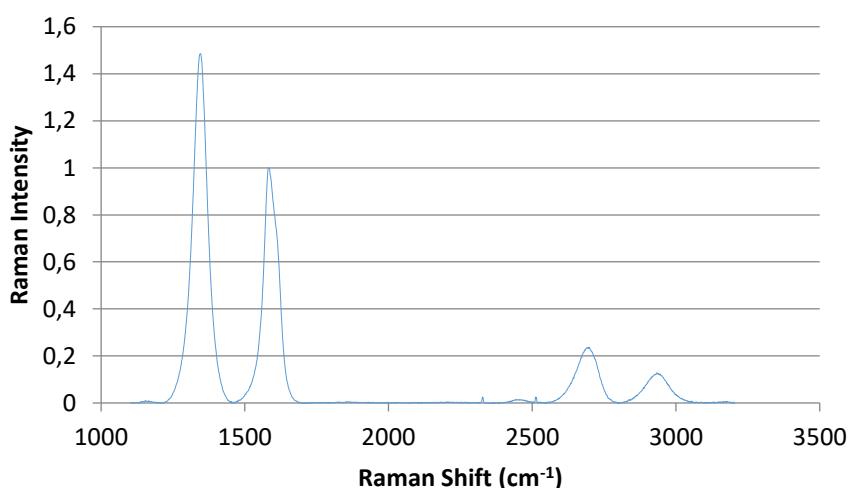


Fig 12. Espectro Raman del grafeno PLAT2 normalizado respecto a la banda G

2.2.3.2. Difracción de Rayos X

En el difractograma obtenido para PLAT2 que se presenta en la figura 13 se observa un pico de intensidad máxima situado en un valor de 2θ de 26.61° correspondiente al plano (002) del grafeno. La distancia entre las capas de grafeno obtenida mediante la ecuación de Bragg es de 3.35 \AA .

A diferencia del PLAT40 y el PLAT7, la anchura del pico de PLAT2 es mayor, indicando una menor cristalinidad de la estructura, esto puede deberse al menor espesor del mismo.

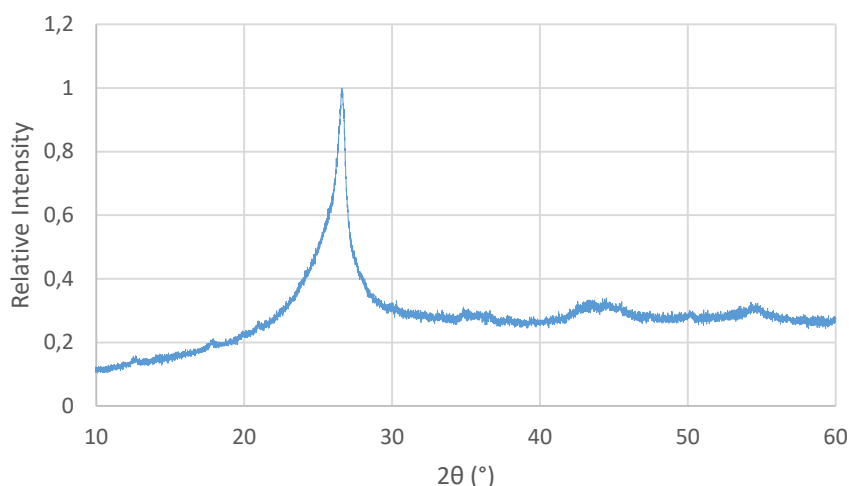


Fig 13. Difractograma del grafeno PLAT2 normalizado respecto al pico de máxima intensidad.

2.2.3.3. Termogravimetría

El termograma de PLAT2 presentado en la figura 14 evidencia la combustión total del material al final del análisis debido al carácter oxidante de la atmósfera en que se realiza, en la figura se observa que PLAT2 es estable hasta aproximadamente los 460°C donde comienza su descomposición. La DTG de PLAT2 muestra que la descomposición se da en 2 etapas, la primera etapa se da aproximadamente entre los 460 y 630°C, la segunda etapa se encuentra aproximadamente entre los 630 y 720°C. El pico máximo del DTG (574°C) es significativamente menor que el observado por los otros dos grafenos, lo que está de acuerdo con el menor tamaño lateral del mismo (Villaro Ábalos, 2017).

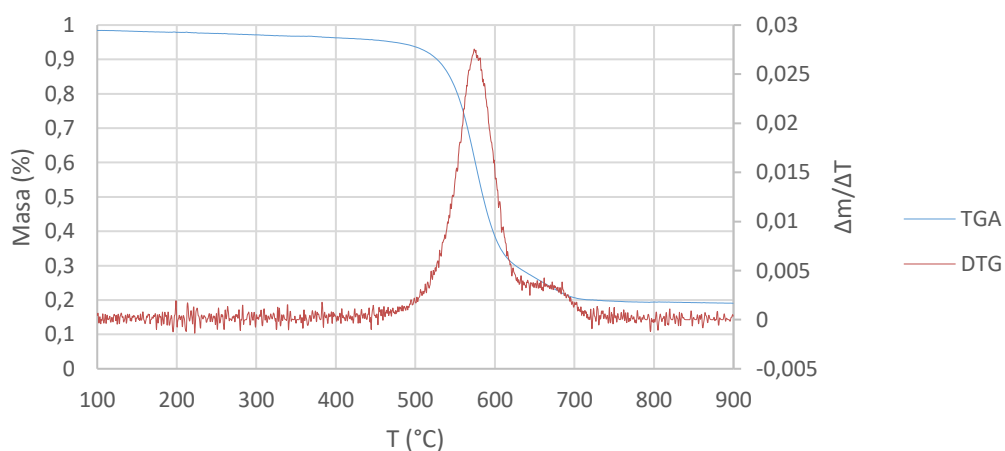


Fig 14. Termograma del grafeno PLAT2

2.2.3.4. Microscopía electrónica de barrido

La micrografía obtenida por SEM para PLAT2 se presenta en la figura 15, en ella se observa que el tamaño lateral de las partículas de PLAT 2 oscila entre 0.5 y 1 μm , no se observan diferencias representativas entre los tamaños observados. Adicionalmente se observa la tendencia a la aglomeración, similar a lo que ocurría con PLAT7.

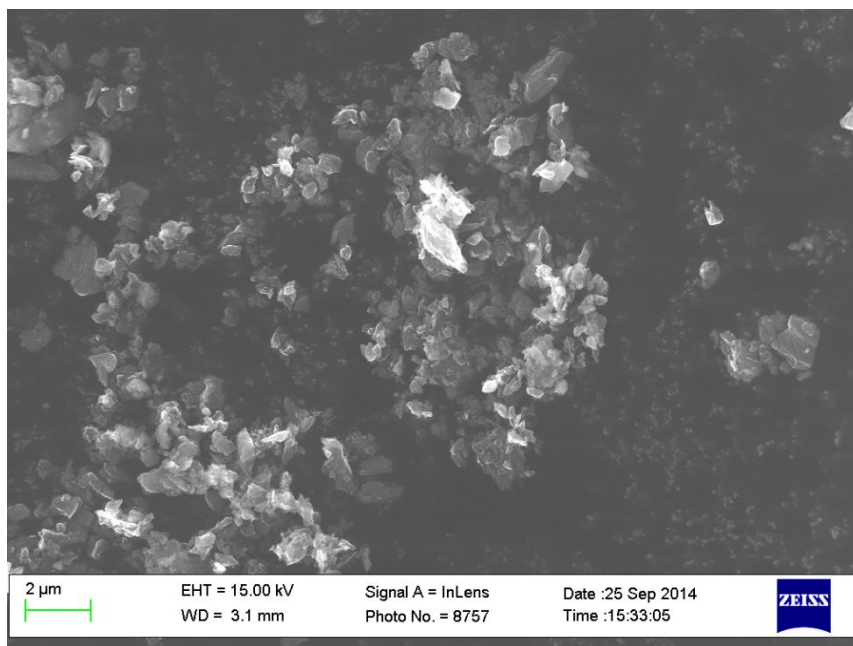


Fig 15. Micrografía SEM del grafeno PLAT2

2.2.3.5. Difracción Láser

De la distribución de tamaños laterales de PLAT2 presentados en la figura 16, obtuvo un D_{50} de 2.2 μm , un D_{90} de 3.9 μm y un D_{10} de 1.1 μm . A diferencia del PLAT2 la curva de distribución de tamaños es poco polidispersa, indicando que los tamaños entre las partículas son aproximadamente iguales, corroborando lo observado en la micrografía SEM.

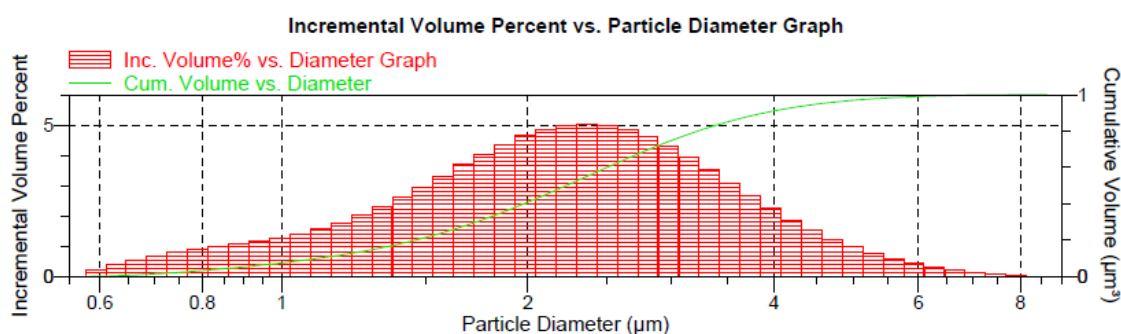


Fig 16. Distribución de tamaño lateral del grafeno PLAT2

2.3. Preparación de las dispersiones y de los composites

2.3.1. Preparación de dispersiones

Se prepararon dispersiones de grafeno a diferentes concentraciones con el fin de determinar la mayor cantidad de grafeno que puede dispersarse en agua, maximizando así la cantidad de grafeno a incorporar en la mezcla y favorecer la conductividad eléctrica del composite. Las dispersiones se realizaron en un equipo DISPERMAT LC-75 a una velocidad de 10000 rpm durante 20 minutos con un agitador para dispersión de tipo Cowles.

Para el grafeno PLAT40 la proporción fue del 10% mientras que para el grafeno PLAT7 se obtuvo una dispersión con una concentración máxima del 25%. La diferencia de resultados se debe a la diferencia de tamaños laterales, como se mencionó en la caracterización de ambos materiales el grafeno de mayor tamaño lateral es el PLAT40, seguido de PLAT7 y finalmente el PLAT2, se observa entonces que la dispersabilidad del grafeno aumenta a medida que disminuye su tamaño lateral. El criterio usado para determinar la máxima cantidad dispersable fue la dificultad de mezclar los componentes debido a la alta viscosidad.

2.3.2. Preparación de los composites

Las diferentes muestras preparadas para este estudio consistían en una mezcla de arcilla, grafeno y agua. La arcilla y los diferentes grafenos utilizados a lo largo del proyecto fueron proporcionados por la empresa Avanzare Innovación Tecnológica S.L. De la totalidad de las muestras, una parte fue preparada con grafeno sólido, otra parte con grafeno en dispersión y una última parte con una combinación de seco y dispersión.

Los composites de PLAT7/arcilla y PLAT2/arcilla fueron preparados con grafeno sólido debido a que se obtuvieron mejores resultados mediante esta ruta. Los composites de PLAT40/arcilla fueron preparados con grafeno sólido y en dispersión.

Para la preparación de los composites se tomaron 150 gramos de una mezcla de arcilla y grafeno en polvo, las proporciones de grafeno variaron entre el 0 y 20%. Los sólidos se mezclaron con agua y/o con la dispersión acuosa de grafeno hasta obtener la plasticidad suficiente para ser moldeada. De la misma manera, aquellas mezclas excesivamente fluidas fueron sometidas a una evaporación parcial del agua en estufa a 100°C hasta que pudieran ser moldeables.

El orden de adición de los materiales consistió en el pesado de la arcilla, seguido de la incorporación de grafeno seco y finalmente la adición de agua y/o la dispersión de grafeno. Cada formulación fue mezclada durante un tiempo suficiente para garantizar la homogeneidad de la mezcla, de manera que no se observasen aglomeraciones de arcilla o grafeno. Las mezclas obtenidas fueron moldeadas para obtener probetas rectangulares de 3 cm x 4 cm y de 2 cm de espesor que fueron sometidas a un secado total en estufa a 110 °C durante 3 horas.

2.3.3. Sinterización de los composites

Las probetas secas fueron protegidas del oxígeno para evitar la degradación oxidativa del grafeno y sometidas a sinterización en una mufla HOBERSAL HD-230 a una velocidad de calentamiento constante de 4.2 °C como se presenta en la figura 17, partiendo de una temperatura de 100 °C hasta los 1000 °C, luego se sostuvo la temperatura durante 2 horas. El enfriamiento de las piezas se llevó a cabo por convección natural dentro de la mufla, de donde fueron retiradas al día siguiente para la determinación de sus propiedades.

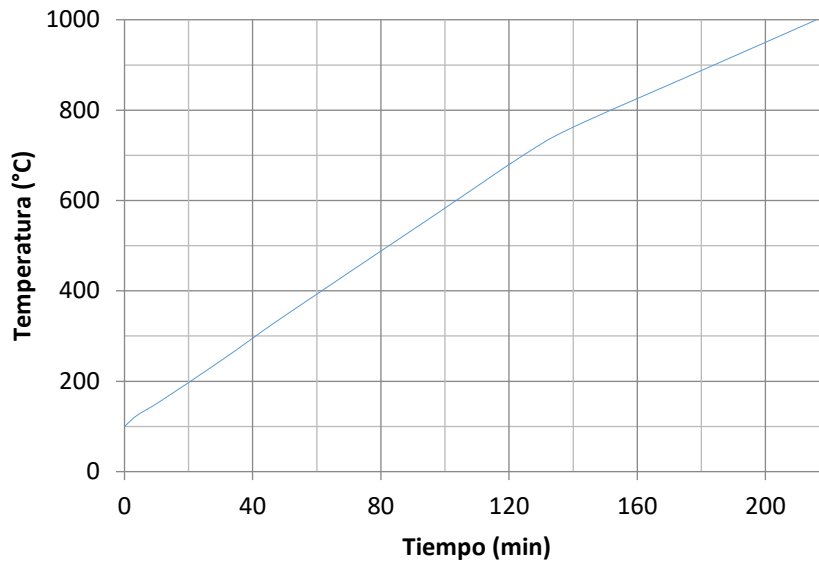


Fig 17. Curva de calentamiento de la mufla HOBERSAL HD-230

2.4. Caracterización de los composites de grafeno de matriz cerámica

2.4.1. Composites de PLAT40/arcilla

2.4.1.1. Difracción de Rayos X

El difractograma presentado en la figura 18 corresponde al obtenido del composite de PLAT40/arcilla al 0.6% de grafeno, en este se observa un pico de máxima intensidad a un 2θ de 26.62° que corresponde al pico (002) característico del grafeno, lo que implica una separación de las capas de 3.34 \AA que es prácticamente igual a la del grafeno inicial. Lo anterior evidencia que el grafeno no se vio afectado por el proceso de sinterización y que continúa distribuido en la matriz de arcilla en forma de grafeno. Los picos adicionales del difractograma son atribuidos a la estructura cristalina de la arcilla.

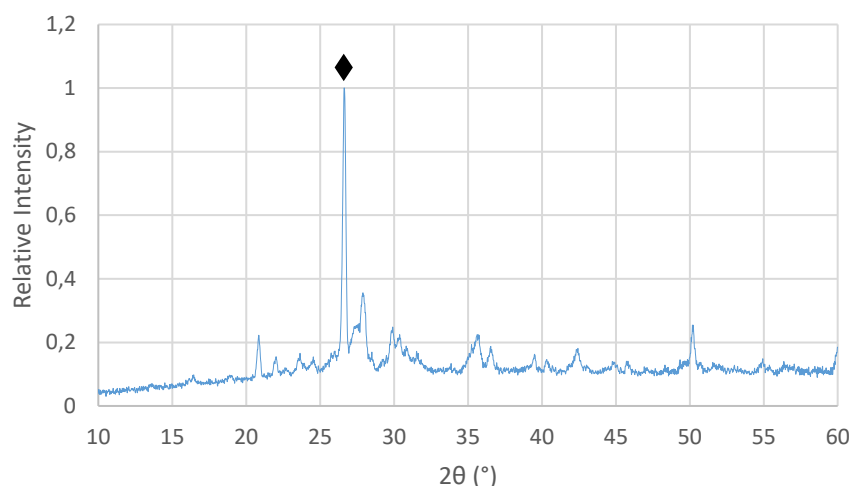


Fig 18. Difractograma del composite PLAT40/arcilla al 0.6% de grafeno. El (♦) Indica el pico (002) característico del grafeno.

2.4.1.2. Microscopía Electrónica

En la figura 19 se presenta la micrografía SEM obtenida del composite PLAT40/arcilla al 0.6% de grafeno, en ella se puede observar que las láminas grandes se encuentran distribuidas en la matriz y pueden diferenciarse unas de otras mientras que la fracción de las láminas más pequeñas tiende a formar clústeres y aglomerados de manera puntual.

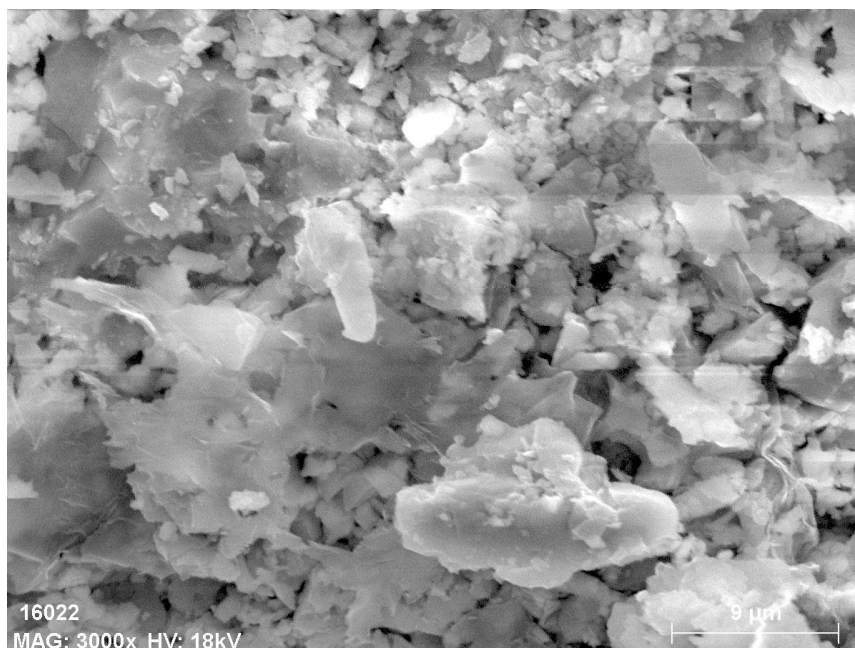


Fig 19. Micrografía SEM del composite PLAT40/arcilla al 0.6% de grafeno

2.4.1.3. Conductividad eléctrica

El comportamiento de la conductividad de los composites de PLAT40/arcilla en función del porcentaje en peso de grafeno fue ajustado empleando la ecuación 1 mediante el uso de los valores de conductividad obtenidos experimentalmente como se muestra en la figura 20, en la que se observa una tendencia sigmoideal, típica del comportamiento de percolación.

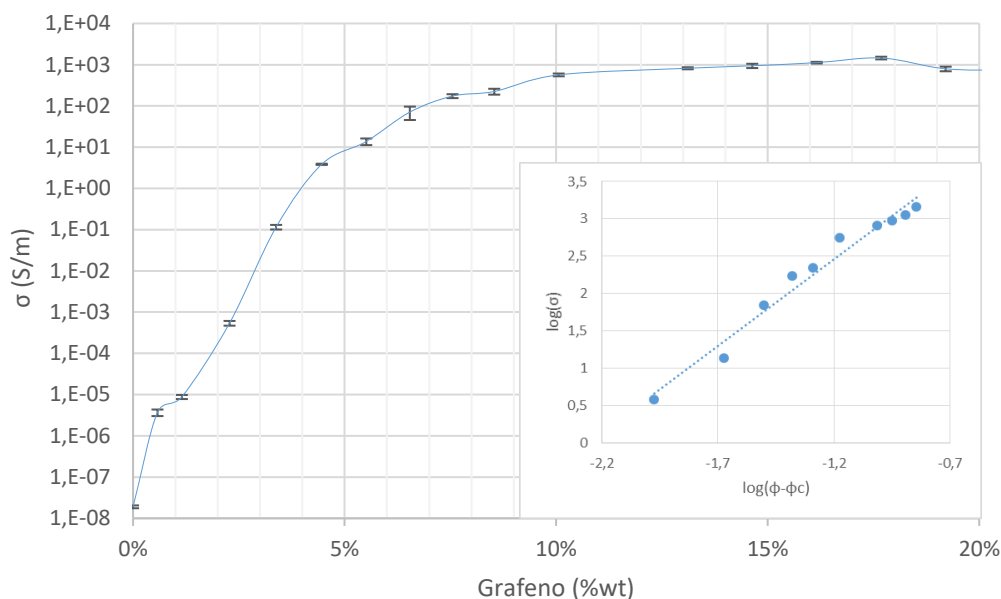


Fig 20. Conductividad eléctrica de los composites de PLAT40/arcilla. Inserto se encuentra el gráfico $\log(\sigma)$ - $\log(\Phi - \Phi_c)$

Los valores experimentales de conductividad permitieron obtener el valor de Φ_c mediante la representación gráfica de $\Delta \log \sigma / \Delta \Phi$ vs. Φ como se presenta en la figura 21, en este se observa un pico que corresponde al límite de percolación de la curva y que para los composites de PLAT40 se encuentra en un valor de $\Phi_c = 3.9\%$.

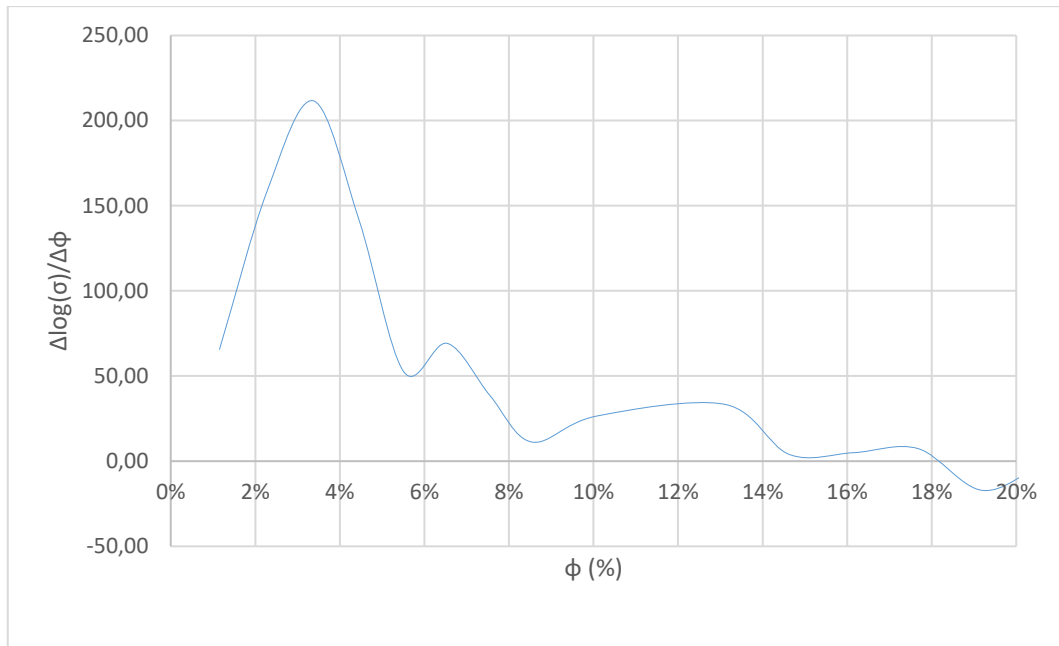


Fig 21. $\Delta \log(\sigma)/\Delta \Phi$ vs. Φ para los composites de PLAT40/arcilla.

En la figura 20 se evidencia el incremento de la conductividad eléctrica en función del aumento de la concentración de PLAT40, el incremento se hace más notable por encima del límite de percolación, ya que conductividad eléctrica cerca al punto de percolación es de apenas 0.12 Sm^{-1} mientras que a una concentración de PLAT40 del 17.7% se obtuvo una conductividad eléctrica de 1453 Sm^{-1} , que fue la máxima obtenida, sin embargo, se observa que la conductividad de estos composites alcanza un valor del orden de 10^3 Sm^{-1} aproximadamente al 15% de PLAT40. La conductividad eléctrica de la arcilla es del orden de 10^{-8} Sm^{-1} , lo que implica un aumento de 11 órdenes de magnitud respecto a la arcilla y de 4 órdenes de magnitud respecto al límite de percolación.

El valor de t fue hallado mediante el ajuste de los valores de conductividad a la forma logarítmica de la ecuación 1 como se presenta en el inserto de la figura 20, en donde la pendiente de la recta representa el exponente crítico de la ley de potencias y el intercepto representa el logaritmo de la conductividad del grafeno que en este caso tienen un valor de $\sigma_f = 6,7 \times 10^4 \text{ Sm}^{-1}$ y $t = 1.91 \pm 0.13$. El exponente t hallado se encuentra acorde con el exponente crítico universal teórico ($t \sim 2$) para redes en 3D (Heaney, 1995).

2.4.2. Composites de PLAT7/arcilla

2.4.2.1. Difracción de Rayos X

La figura 22 presenta el difractograma obtenido del composite PLAT7/arcilla al 1.3% de grafeno, el pico de máxima intensidad observado se encuentra a un 2θ de 26.38° , indicando una separación entre las capas de 3.37 \AA como el PLAT7 de partida. Durante este proceso tampoco se evidencian entonces cambios significativos en la estructura del grafeno. Los picos adicionales del difractograma son atribuidos a la estructura cristalina de la arcilla.

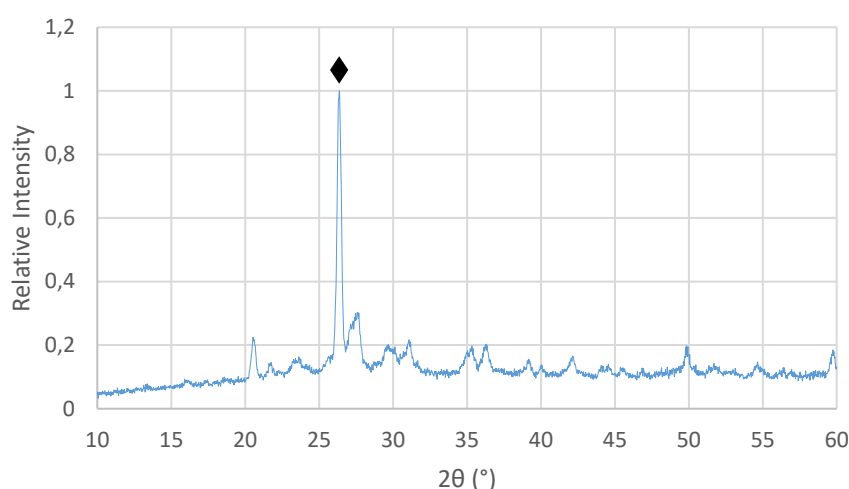


Fig 22. Difractograma del composite PLAT7/arcilla al 1.3% de grafeno. El (♦) Indica el pico (002) característico del grafeno.

2.4.2.2. Microscopía Electrónica

La micrografía SEM presentada en la figura 23 corresponde a la obtenida del composite PLAT7/arcilla al 1.3% de grafeno. En la imagen pueden distinguirse las láminas de grafeno que se encuentran distribuidas en la matriz, en las láminas más grandes es posible observar la presencia de varias capas, mientras que las partículas más pequeñas tienden a la aglomeración, como sucedía también con PLAT40.

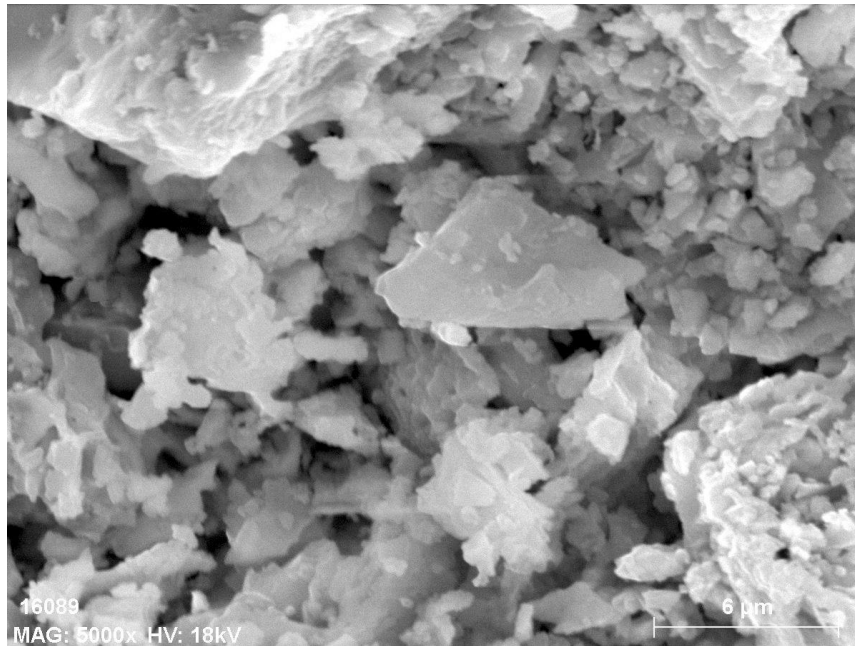


Fig 23. Micrografía SEM del composite PLAT7/arcilla al 1.3% de grafeno

2.4.2.3. Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica de los composites de PLAT7/arcilla en función de la concentración de grafeno se presenta en la figura 24, en ella se observa un comportamiento sigmoideal, lo que permite el ajuste de los datos de conductividad eléctrica a la ecuación 1.

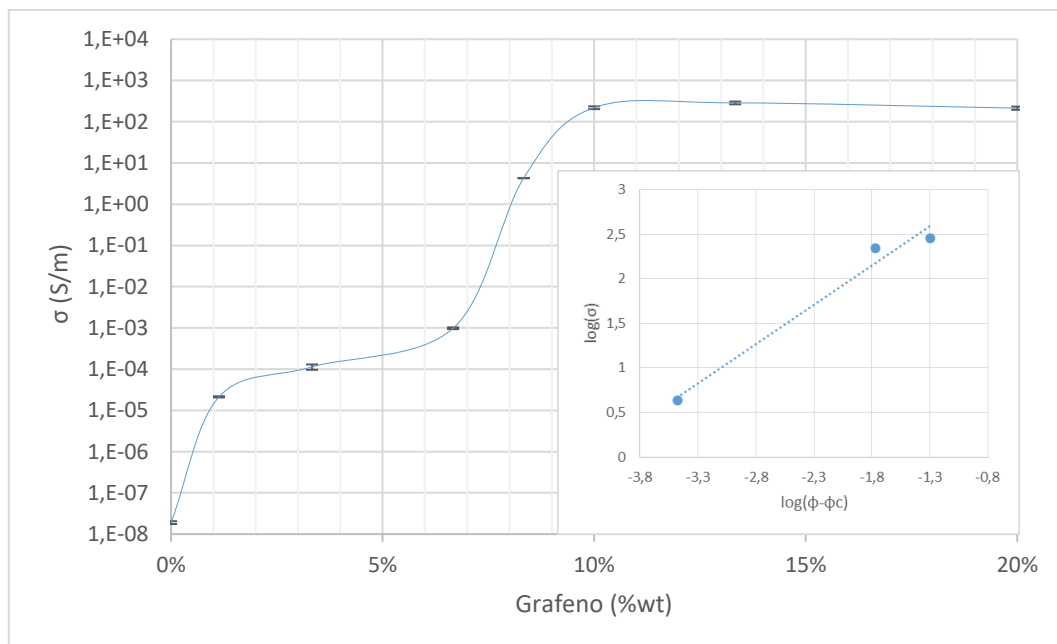


Fig 24. Conductividad eléctrica de los composites de PLAT7/arcilla. Inserto se encuentra el gráfico $\log(\sigma)$ - $\log(\Phi - \Phi_c)$

De la misma manera que para los composites de PLAT40, se determinó el Φ_c para los composites de PLAT7 mediante la representación gráfica de $\Delta \log(\sigma)/\Delta \Phi$ vs. Φ como se presenta en la figura 25, obteniéndose un valor de $\Phi_c = 8.3\%$ que es mucho mayor al obtenido para los composites de PLAT40. Teniendo en cuenta que la cantidad de defectos de PLAT40 y PLAT7 es similar, se infiere que la conductividad eléctrica se ve influenciada entonces por el tamaño lateral. Para el caso de PLAT7 que tiene un menor tamaño, es de esperarse que se requiera de una mayor cantidad de láminas de grafeno interconectadas para generar un camino de conducción, lo cual se evidencia en los resultados obtenidos, es decir, un incremento del límite de percolación.

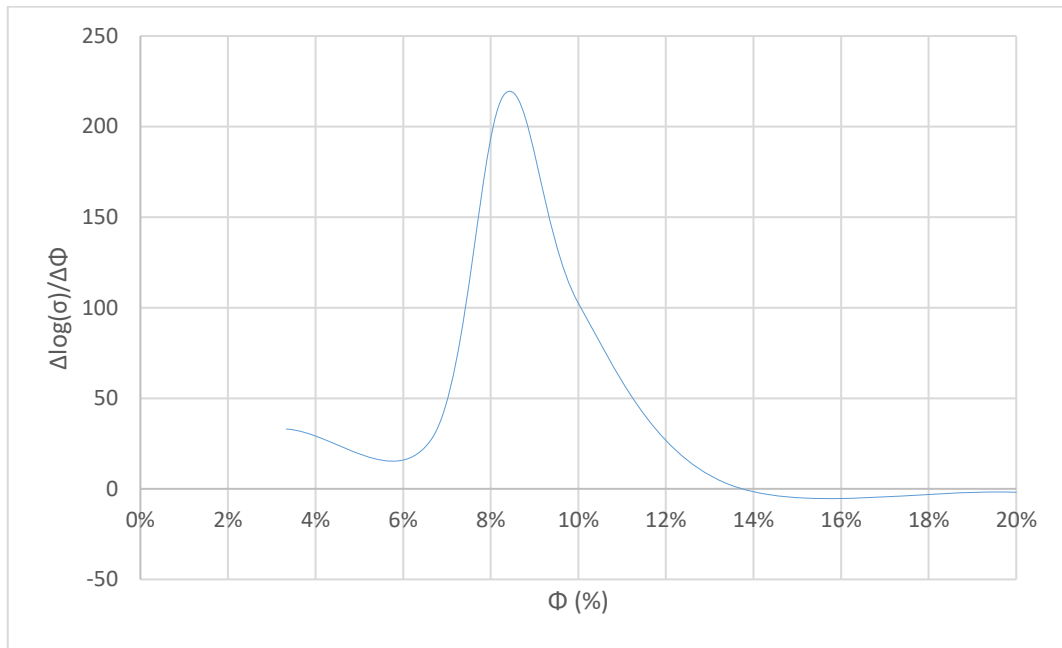


Fig 25. $\Delta \log(\sigma)/\Delta \Phi$ vs. Φ para los composites de PLAT7/arcilla.

En la figura 24 se observa una tendencia de la conductividad eléctrica a aumentar en función de la concentración de PLAT7, este aumento es más pronunciado por encima de Φ_c . La conductividad eléctrica cerca al límite de percolación es de $4,3 \text{ Sm}^{-1}$ y la conductividad máxima obtenida es de 286 Sm^{-1} , suponiendo un incremento de 2 órdenes de magnitud respecto a la conductividad cercana al Φ_c y de 10 órdenes de magnitud respecto a la arcilla sin PLAT7.

La forma logarítmica de la ecuación 1 fue usada para la determinación de σ_f y t con los valores respectivos del intercepto y la pendiente obtenidos de la regresión lineal de los puntos como se presenta en el inserto de la figura 24. Para

los composites de PLAT7 los valores fueron de $\sigma_f = 5,93 \times 10^3$ S/m y $t = 0.88 \pm 0.13$. El valor del exponente crítico t no es acorde con el valor de $t=2$ esperado en redes 3D, esta desviación frente al comportamiento universal puede ser explicada mediante el comportamiento anisotrópico de la conductividad en las láminas de grafeno además de su tendencia a la aglomeración, lo que ocasiona que la conductividad medida sea el resultado de una combinación de factores, haciendo que t sea un parámetro fenomenológico (Ramirez *et al.*, 2012).

Como se explicó en el apartado 1.5, los composites de grafeno en matriz cerámica sinterizados mediante SPS presentan diferente conductividad si la medición se realiza de manera paralela o perpendicular al eje de compresión debido a la orientación preferencial del grafeno en la matriz, evidenciando su comportamiento anisotrópico. El proceso de sinterización llevado a cabo en el presente estudio no involucró el uso de presión, lo que ha dado lugar a que el grafeno se encuentre dispuesto en la matriz de manera aleatoria, por lo que la conductividad medida sería el resultado medio de la conductividad medida en sus orientaciones.

La aglomeración por parte del material conductor también puede desviar el comportamiento respecto al comportamiento universal (Heaney, 1995), por lo que la tendencia a la aglomeración evidenciada por las láminas de PLAT7 en la figura 23 constituyen otro factor que afecta el valor del exponente t , ya que las láminas no se van a encontrar distribuidas uniformemente en la matriz sino que se encuentran juntas y orientadas aleatoriamente en clústeres.

El comportamiento no universal del exponente fue estudiado anteriormente por Ramirez *et al.* en 2012, quienes ajustaron los resultados de conductividad eléctrica al modelo de percolación a la ecuación general de medio efectivo (GEM), esta última tiene en cuenta la orientación y la forma del componente conductor, entre otras características que pueden afectar la conductividad. El resultado de $t = 0.89$ obtenido en este trabajo es similar al obtenido por los autores en mención ($t = 0.88$) y se debe a la anisotropía de la conductividad eléctrica del grafeno, ya que en el estudio en mención se demostró que el modelo de percolación puede llevar a obtener valores para el exponente en un rango más amplio cuando se evidencia un comportamiento anisotrópico.

2.4.3. Composites de PLAT2/arcilla

2.4.3.1. Difracción de Rayos X

El difractograma obtenido del composite de PLAT2/arcilla es presentado en la figura 26, en este se observa el pico de máxima difracción a un 2θ de 26.54° , indicando una separación entre capas de 3.36 \AA , muy similar al grafeno de partida, evidenciando que el grafeno tampoco sufrió cambios significativos debido al proceso de sinterización. Los picos adicionales del difractograma son atribuidos a la estructura cristalina de la arcilla.

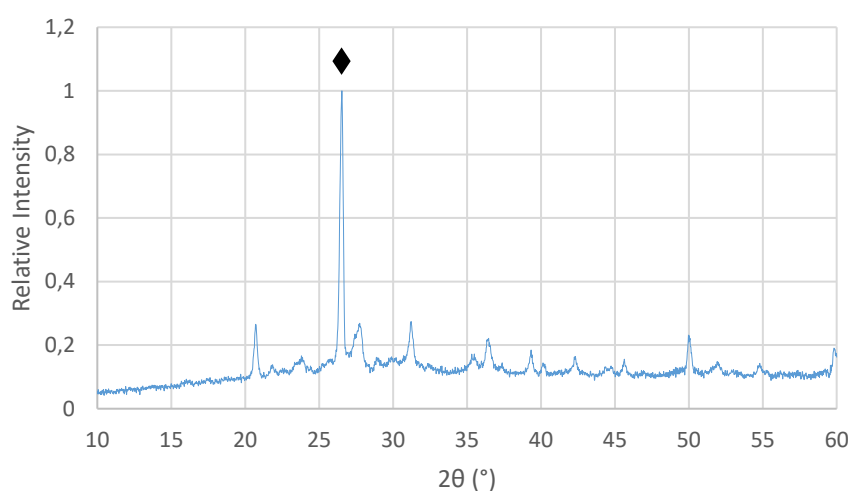


Fig 26. Difractograma del composite PLAT2/arcilla al 2.5% de grafeno. El (◆) Indica el pico (002) característico del grafeno.

2.4.3.2. Microscopía Electrónica

La micrografía SEM del composite PLAT2/arcilla al 2.5% de grafeno se presenta en la figura 27, en ella se observan las láminas de grafeno distribuidas en la matriz, se distinguen pocas láminas grandes y de varias capas, la mayoría de las partículas son pequeñas y se observa tendencia a la aglomeración, igual que en el grafeno de partida.

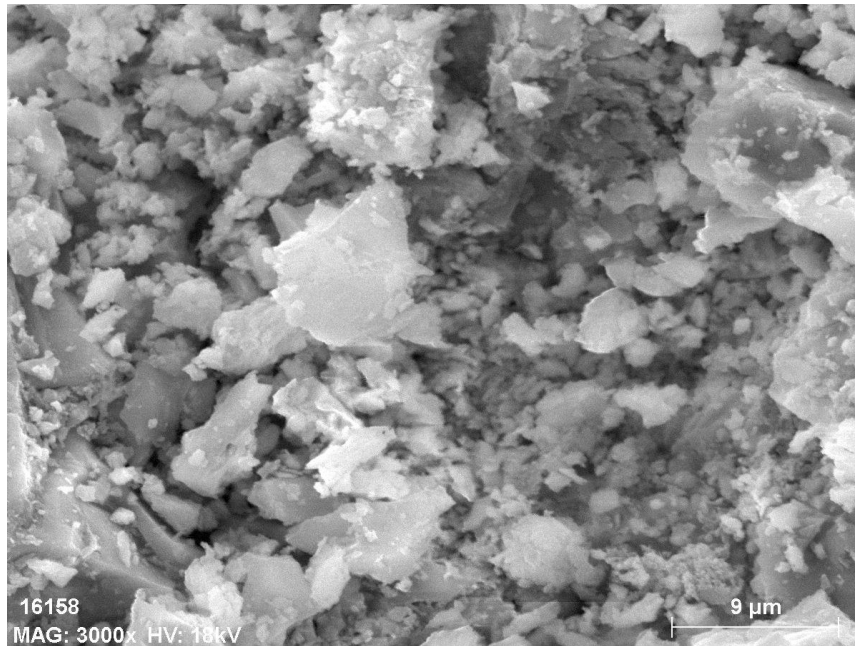


Fig 27. Micrografía SEM del composite PLAT2/arcilla al 2.5% de grafeno

2.4.3.3. Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica de los composites de PLAT2/arcilla fue ajustada a la ecuación 1 debido a que su comportamiento era similar al de PLAT40 y PLAT7, los resultados se presentan en la figura 28.

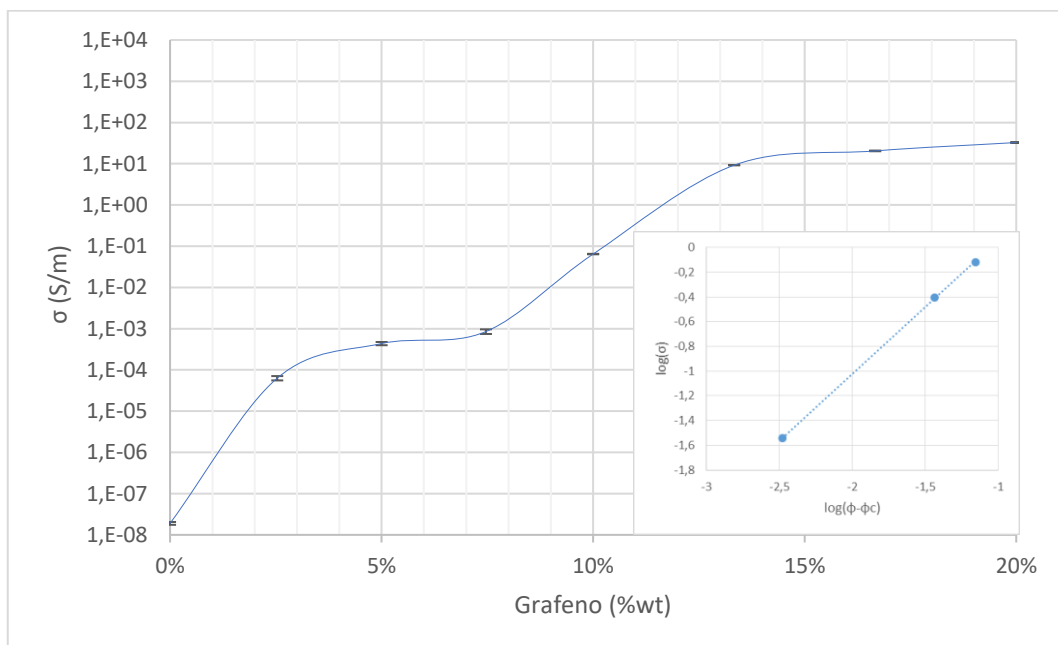


Fig 28. Conductividad eléctrica de los composites de PLAT2/arcilla. Inserto se encuentra el gráfico $\log(\sigma)$ - $\log(\Phi-\Phi_c)$

La representación gráfica de $\Delta \log \sigma / \Delta \Phi$ vs. Φ presentada en la figura 29 permitió determinar el límite de percolación para los composites de PLAT2, para los que se obtuvo un valor de $\Phi_c = 13.0\%$, este valor es mayor que el obtenido para PLAT40 y PLAT7, lo que confirma la existencia de la proporcionalidad entre el límite de percolación y el tamaño lateral de las láminas de grafeno.

La figura 28 muestra la tendencia al aumento de la conductividad eléctrica en función de la concentración de PLAT2, el valor obtenido cerca al límite de percolación es de 9.23 Sm^{-1} y la conductividad eléctrica máxima obtenida es de 32.7 Sm^{-1} , suponiendo un incremento de 1 orden de magnitud respecto a la conductividad cercana al Φ_c y de 9 órdenes de magnitud respecto a la arcilla sin PLAT2.

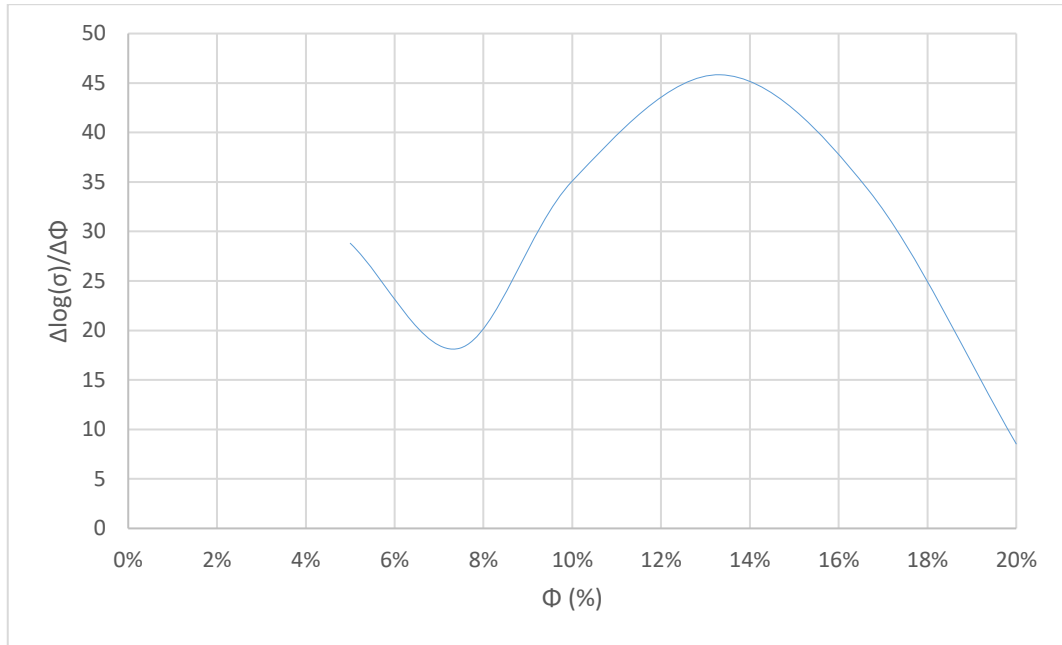


Fig 29. $\Delta \log(\sigma) / \Delta \Phi$ vs. Φ para los composites de PLAT2/arcilla.

La representación logarítmica de la ecuación 1 se presenta en el inserto de la figura 28, el intercepto y la pendiente obtenidos de la regresión lineal de los puntos permitió obtener un valor de $\sigma_f = 1.38 \times 10^1 \text{ S/m}$ y $t = 1.08 \pm 0.01$ para los composites de PLAT2. El valor del exponente t es similar al obtenido en el caso de PLAT7 y no es acorde con el valor esperado ($t \sim 2$) en redes 3D, lo que se atribuye también a la anisotropía de la conductividad del grafeno y a la tendencia a la aglomeración evidenciada en la figura 27.

2.4.4. Influencia del tamaño lateral en la conductividad eléctrica

El ajuste de los datos experimentales de conductividad eléctrica obtenidos de los composites preparados con los diferentes grafenos mediante la ecuación 1 se resume en la tabla 1, donde se resumen los parámetros de ajuste de la ecuación para cada uno de los grafenos empleados en este trabajo.

Tabla 1. Parámetros de ajuste de la ecuación 1 para la conductividad de los grafenos estudiados

Grafeno	D₅₀ (μm)	σ_f (S m⁻¹)	Φ_c (%)	t
PLAT40	49	6.72x10 ⁴	3.9	1.91±0.13
PLAT7	7	5.93x10 ³	8.3	0.88±0.13
PLAT2	2.2	1.38x10 ¹	13.0	1.08±0.01

Los valores mostrados en la tabla 1 evidencian la existencia de la relación entre el tamaño lateral del grafeno y la conductividad eléctrica del composite, se observa una disminución del parámetro de escala (σ_f) y un aumento del límite de percolación en función de la disminución del tamaño lateral del grafeno de partida.

Teniendo en cuenta que el límite de percolación representa el cambio del comportamiento de aislante a conductor en los composites, un límite de percolación bajo implica una transición a material conductor con porcentajes menores de grafeno, por lo tanto, a continuación se presenta el análisis de los límites de percolación de los composites en función del tamaño lateral del grafeno.

La representación gráfica de los resultados obtenidos para el límite de percolación en función de los tamaños laterales para el sistema grafeno/arcilla estudiado en este trabajo se presenta en la figura 30, la tendencia observada confirma la existencia de una relación exponencial entre el límite de percolación y el inverso del tamaño lateral del grafeno.

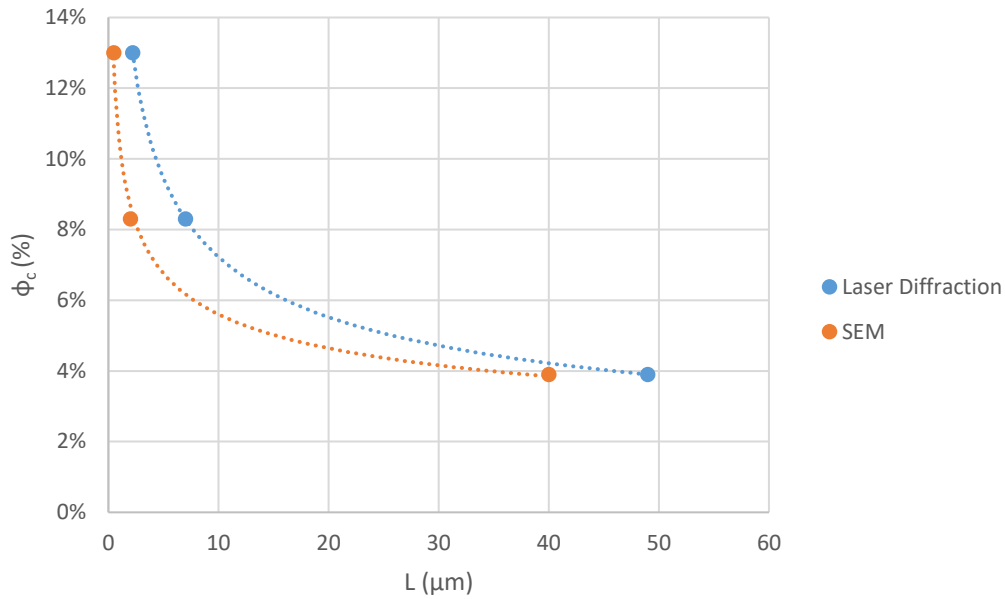


Fig 30. Relación entre el tamaño lateral y el límite de percolación medido por SEM y por Difracción láser.

En el gráfico se observa que la tendencia de la gráfica es independiente de la técnica de determinación del tamaño lateral ya que en ambos casos el límite de percolación tiende a crecer de manera exponencial a medida que se reduce el tamaño lateral del grafeno.

La ecuación que relaciona el límite de percolación y el tamaño lateral del grafeno hallada en este estudio es una ecuación potencial de la forma:

$$\phi_c = k \cdot \left(\frac{1}{L}\right)^n \quad (\text{Ec. 10})$$

Los parámetros que satisfacen la ecuación 10 para determinar el límite de percolación en función del tamaño lateral se presentan en la tabla 2.

Tabla 2. Parámetros de ajuste de la ecuación 10 para las SEM y difracción láser.

Técnica	k	n	R ²
SEM	0.1046	0.271	0.996
Laser diffraction	0.1765	0.388	1

Como se muestra en la tabla, para ambas técnicas de análisis el coeficiente de correlación muestra una alta relación entre las variables estudiadas, evidenciando una fuerte influencia del tamaño lateral sobre el límite de percolación.

CAPÍTULO 3.

CONCLUSIONES Y

RECOMENDACIONES

El presente trabajo representa un aporte al desarrollo de composites de grafeno en matriz de arcilla sinterizada, puesto que no se encuentra gran variedad de estudios respecto a este tema.

El desarrollo experimental de este trabajo permitió la obtención de composites de grafeno en matriz de arcilla sinterizados con una alta conductividad eléctrica, así como el estudio de la influencia del tamaño lateral del grafeno de partida sobre dicha propiedad. Los resultados permiten concluir que, para grafenos de similar cantidad de defectos, el aumento en el tamaño lateral permite obtener composites de mayor conductividad eléctrica debido a la generación de un camino de conducción efectivo a través de la matriz con una menor cantidad de láminas de grafeno interconectadas debido a su tamaño. Los resultados obtenidos para los límites de percolación fueron menores a medida que se aumentaba el tamaño lateral de cada grafeno, se obtuvieron límites de percolación de 3.9% para el PLAT40 ($D_{50} = 49 \mu\text{m}$), de 8.3% para el PLAT7 ($D_{50} = 7 \mu\text{m}$) y de 13.0% para el PLAT2 ($D_{50} = 2.2 \mu\text{m}$), evidenciando la existencia de una tendencia. La misma tendencia se observó para el parámetro de escala σ_f .

La correlación entre las dos variables permitió determinar que las dos variables se encuentran relacionadas por una función de tipo exponencial en la que los parámetros cambian en función de la técnica con la que se mide el tamaño lateral que para este caso fueron SEM y difracción láser. Sin embargo, se determinó que para ambos casos el coeficiente de correlación es muy cercano a uno, indicando una alta dependencia entre ambas variables. Cabe resaltar que los grafenos usados en este estudio tienen una cantidad similar de defectos como se observa en sus espectros Raman, por lo que la correlación puede cambiar en función de los cambios en la estructura del grafeno.

La misma tendencia se observó para el parámetro de escala σ_f , en cuyo caso se obtuvo un valor más alto para el de tamaño lateral más alto, esto a su vez tiene una influencia sobre la conductividad máxima del composite. Los valores obtenidos de conductividad máxima fueron de 1453 Sm^{-1} para el composite al 17.7% de PLAT40, 286 Sm^{-1} para el composite al 13.3% de PLAT7 y 32.7 Sm^{-1} para el composite al 20% de PLAT2.

El parámetro exponencial t estuvo acorde con el esperado para redes tridimensionales en el caso del PLAT40, los resultados fueron diferentes en el caso del PLAT2 y PLAT7, donde la anisotropía pero en mayor medida la tendencia a la aglomeración observada en las micrografías SEM afectó la conductividad, desviando el parámetro del resultado esperado.

Los espectros de difracción obtenidos dan cuenta de que la estructura cristalina del grafeno no se vio afectada durante el proceso de sinterización ya que puede identificarse fácilmente el pico de difracción a un 2θ igual al del grafeno inicial, siendo a su vez el más intenso de todos.

Con la intención de mejorar los resultados del estudio y determinar la influencia de la aglomeración en la conductividad eléctrica se recomienda la preparación de los composites con una mayor cantidad de agua para obtener un lodo en lugar de una pasta y la aplicación de agitación mecánica para garantizar una mejor dispersión del grafeno en la matriz de arcilla, esto con el fin de analizar si la aglomeración disminuye y evaluar posteriormente la conductividad eléctrica.

Se recomienda también el análisis de los resultados realizando un ajuste a otro modelo de percolación como puede ser la ecuación de medio efectivo general que incluye en su modelo factores adicionales y permite el análisis de la conductividad cercana a la percolación (Ramirez *et al.*, 2012).

La tendencia que se observa del comportamiento de la conductividad en función del tamaño lateral es de tipo potencial, con el fin de refinar los parámetros que satisfacen esta ecuación es preciso ampliar el estudio con grafenos de otros tamaños laterales.

BIBLIOGRAFÍA

- Bianco, A., Cheng, H.-M., Enoki, T., Gogotsi, Y., Hurt, R. H., Koratkar, N., . . . Zhang, J. (2013). All in the graphene family – A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials. *Carbon*, 1-6.
- Boussaboun, Z., Azizi, S., & Ouellet-Plamondon, C. M. (2017). Conductive Clay Containing Graphene Layers. *IEEE International Conference on Nanotechnology*, (págs. 1065-1069). Pittsburgh.
- Chen, K., & Xue, D. (2017). From graphite-clay composites to graphene electrode materials: In-situ electrochemical oxidation and functionalization. *Materials Research Bulletin*, 281-285.
- Chen, L., Yu, H., Zhong, J., Wu, J., & Su, W. (2018). Graphene based hybrid/composite for electron field emission: A review. *Journal of Alloys and Compounds*, 60-84.
- del Río, F., Boado, M. G., Rama, A., & Guitián, F. (2017). A comparative study on different aqueous-phase graphite exfoliation methods for few-layer graphene production and its application in alumina matrix composites. *Journal of European Ceramic Society*, 3681-3693.
- Ding, S.-N., Zheng, C.-L., Wan, N., & Cosnier, S. (2014). Graphene/clay composite electrode formed by exfoliating graphite with Laponite for simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid. *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly*, 1389-1394.
- Fan, Y., Jiang, W., & Kawasaki, A. (2012). Highly Conductive Few-Layer Graphene/Al₂O₃ Nanocomposites with Tunable Charge Carrier Type. *Advanced Functional Materials*, 1-8.
- Fan, Y., Wang, L., Li, J., Sun, S., Chen, F., Chen, L., & Jiang, W. (2010). Preparation and electrical properties of graphene nanosheet/Al₂O₃ composites. *Carbon*, 1743-1749.
- Fink, D. G., Beaty, H. W., & Carroll, J. M. (1981). *Manual práctico de electricidad para ingenieros*. Barcelona: Reverté.
- Gallardo-López, A., Márquez-Abril, I., Morales-Rodríguez, A., Muñoz, A., & Poyato, R. (2017). Dense graphene nanoplatelet/yttria tetragonal zirconia composites: Processing, hardness and electrical conductivity. *Ceramics International*, 11743-11752.
- Gamze Simsek, I. N., Nistal, A., García, E., Pérez-Coll, D., Miranzo, P., & Osendi, M. I. (2017). The effect of graphene nanoplatelets on the thermal and electrical properties of aluminum nitride ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 3721-3729.
- Gauglitz, G., & Vo-Dinh, T. (2003). *Handbook of Spectroscopy*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.

- German, R. M. (2014). Sintering With External Pressure. En R. M. German, *Sintering: from Empirical Observations to Scientific Principles* (págs. 305-354). Butterworth Heinemann.
- Gupta, N., & Basu, B. (2018). Hot pressing and spark plasma sintering techniques of intermetallic matrix composites. En R. Mitra, *Intermetallic Matrix Composites* (págs. 243-302). Woodhead Publishing.
- He, L., & Tjong, S. C. (2016). Nanostructured transparent conductive films: Fabrication, characterization and applications. *Materials Science and Engineering R*, 1-101.
- Heaney, R. (1995). Measurement and interpretation of nonuniversal critical exponents in disordered conductor-insulator composites. *Physical Review B*, 12477-12480.
- Hulman, M. (2014). Raman Spectroscopy of Graphene. En V. Skákalová, & A. B. Kaiser, *Graphene. Properties, Preparation, Characterisation and Devices* (págs. 156-183). Woodhead Publishing.
- Korathkar, N. A. (2013). *Graphene in Composite Materials*. Lancaster: DEStech Publications, Inc.
- Kulkarni, V. S., & Shaw, C. (2016). Particle Size Analysis: An Overview of Commonly Applied Methods for Drug Materials and Products. En V. S. Kulkarni, & C. Shaw, *Essential Chemistry for Formulators of Semisolid and Liquid Dosages* (págs. 137-144). Academic Press.
- Liu, W.-W., Chai, S.-P., Mohamed, A. R., & Hashim, U. (2014). Synthesis and characterization of graphene and carbon nanotubes: A review on the past and recent developments. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 1171-1185.
- Malard, L. M., Pimenta, M. A., Dresselhaus, G., & Dresselhaus, M. S. (2009). Raman Spectroscopy in Graphene. *Physics Reports*, 51-87.
- Mirazno, P., Belmonte, M., & Osendi, M. I. (2017). From bulk to cellular structures: A review on ceramic/graphene filler composites. *Journal of European Ceramic Society*, 3649-3672.
- Mohan, V. B., Lau, K.-t., Hui, D., & Bhattacharyya, D. (2018). Graphene-based materials and their composites: A review on production, applications and product limitations. *Composites Part B*, 200-220.
- Narayanan, D. P., Gopalakrishnan, A., Yaakob, Z., Sugunan, S., & Narayanan, B. N. (2017). A facile synthesis of clay – graphene oxide nanocomposite catalysts for solvent free multicomponent Biginelli reaction. *Arabian Journal of Chemistry*.
- Novoselov, K. S., Fal'ko, V. I., Colombo, L., Gellert, P. R., Schwab, M. G., & Kim, K. (2012). A roadmap for graphene. *Nature*, 192-200.

- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., . . . Firsov, A. A. (2004). Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, 666-669.
- Paton, K., Varrla, E., Backes, C., Smith, R. J., Khan, U., O'Neill, A., . . . Coleman, J. N. (s.f.). Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids. *Nature Materials*.
- Phiri, J., Gane, P., & Maloney, T. C. (2017). General overview of graphene: Production, properties and application in polymer composites. *Materials Science and Engineering B*, 9-28.
- Porwal, H., & Grasso, S. (2013). Review of graphene-ceramic matrix nanocomposites. *Advances in applied ceramics*, 443-454.
- Poyato, R., Osuna, J., Morales-Rodriguez, A., & Gallardo-López, Á. (2018). Electrical conduction mechanisms in graphene nanoplatelets/yttria tetragonal zirconia composites. *Ceramics International*, 14610-14616.
- Ramirez, C., Figueiredo, F. M., Mirazno, P., Poza, P., & Osendi, M. I. (2012). Graphene nanoplatelet/silicon nitride composites with high electrical conductivity. *Carbon*, 3607-3615.
- Ruiz-Hitzky, E., Sobral, M. M., Gómez-Avilés, A., Nunes, C., Ruiz-García, C., Ferreira, P., & Aranda, P. (2016). Clay-Graphene Nanoplatelets Functional Conducting Composites. *Advanced Functional Materials*, 1-12.
- Shin, J.-H., Choi, J., Kim, M., & Hong, S.-H. (2018). Comparative study on carbon nanotube- and reduced graphene oxide- reinforced alumina ceramic composites. *Ceramics International*, 8350-8357.
- Singh, V., Joung, D., Zhai, L., Das, S., Khondaker, S. I., & Seal, S. (2011). Graphene based materials: Past, present and future. *Progress in Materials Science*, 1178-1721.
- Smits, F. M. (1958). Measurement of Sheet Resistivities with the Four-Point Probe. *The Bell System Technical Journal*, 711-718.
- Toh, S. Y., Loh, K. S., Kamarudin, S. K., & Wan Daud, W. R. (2014). Graphene production via electrochemical reduction of graphene oxide: Synthesis and characterisation. *Chemical Engineering Journal*, 422-434.
- Villaro Ábalos, E. (2017). Tesis Doctoral. *Preparación y estudio de las propiedades de nanocomposites de matriz polimérica y materiales grafénicos*, 516.
- Whitener Jr., K. E., & Sheehan, P. E. (2014). Graphene synthesis. *Diamond and Related Materials*, 25-34.
- Wills, B. A., & Finch, J. A. (2016). Particle Size Analysis. En B. A. Wills, & J. A. Finch, *Wills' Mineral Processing Technology* (págs. 91-107). Butterworth-Heinemann.

- Wunderlich, B. (1990). Thermogravimetry. En B. Wunderlich, *Thermal Analysis* (págs. 371-416). Academic Press.
- Xu, W., Chen, Y., Zhang, W., & Li, B. (2019). Fabrication of graphene oxide/bentonite composites with excellent adsorption performances for toluidine blue removal from aqueous solution. *Advanced Powder Technology*, 493-501.
- Yu, P., Lowe, S. E., Simon, G. P., & Lin Zhong, Y. (2015). Electrochemical exfoliation of graphite and production of functional graphene. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 329-338.
- Zhong, Y., Zhen, Z., & Zhu, H. (2017). Graphene: Fundamental research and potential applications. *FlatCHem*, 20-32.